



TITLE:

電気絶縁材料の超低周波誘電特性に関する研究(Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

中島, 達二

CITATION:

中島, 達二. 電気絶縁材料の超低周波誘電特性に関する研究. 京都大学, 1961, 工学博士

ISSUE DATE:

1961-10-12

URL:

<https://doi.org/10.14989/161928>

RIGHT:

清野教授

36.3.18 前、也

(6) 36.7.6

36.7.20

電気絶縁材料の超低周波 誘電特性に関する研究

中 島 達 二

電 気 絶 縁 材 料 の 超 低 周 波
誘 電 特 性 に 関 す る 研 究

昭 和 3 6 年 3 月

中 島 達 二

DOC
1961
54
電気系

内 容 梗 概

戦後合成高分子材料を中心とする新しい絶縁材料が電気工業界に広く活用されるようになった。その結果、各種絶縁材料の有効・適切な利用、さらには新材料開発等の基礎資料を得ることがますます重要となつてきた。本研究はこれら新材料の本質を知るための有効な手段を開発する目的で行われたものである。

本論文はこれらの研究成果をとり纏めたものであつて、はじめ「緒言」において研究の動機、目的、経過等の概要を明らかにし、ついで「第1編 超低周波誘電特性測定法」、「第2編 吸収電流からの誘電特性の換算」および「第3編 固体高分子絶縁材料の誘電特性」の3編に分けて研究内容を述べ、得た成果を「結言」において総括し、最後に「謝辞」で結んでいる。

研究内容および成果を要約するとつぎのとおりである。

〔第1編〕 「第1.1章 緒論」においては、本編の目的が商用周波数以下直流に至るまでの領域における測定方法の確立にあることを明示し、あわせて本編の研究概要を述べている。 「第1.2章 吸収電流測定法」においては、測定方式の選定基準を示し、直接結合形微小電流増幅器使用の際の入力回路方式を検討して入力標準抵抗切換用のグリッド電流ならびに迷走電流同時補償回路方式を開発し、初段に6SN7を用いた測定範囲 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-13}$ A、実効入力抵抗 $10^7 \Omega$ 以下、応答速度1秒以下の吸収電流測定装置を試作した結果について述べている。この装置によつて、実質上約0.1%以下における誘電特性測定が可能となつた。 「第1.3章 誘電特性測定用超低周波ブリッジ」においては、超低周波測定に適したブリッジ回路方式を検討し、測定周波数範囲0.1～10%の装置を試作、開

発した結果について述べている。「第1.4章 電極および測定用容器」においては、小形・小容量の液体誘電体用電極、ならびに、温度範囲 $-60 \sim +200^{\circ}\text{C}$ 、周波数範囲直流 $\sim 1\text{ Mc}$ に使用できる電極配置の測定に適した液体試料および固体試料測定用容器の試作、開発結果について述べている。

「第1.5章 総括」においては、本編の研究成果を総括している。

本編の研究によつて、 10°C/s 以下直流に至るまでの広帯域、広温度範囲にわたる誘電特性測定法が確立された。

〔第2編〕 「第2.1章 緒論」においては、本編の目的が 0.1°C/s 以下における誘電特性を吸収電流から換算する方法の確立とその適用範囲の明確化とにあることを示し、あわせて本編の研究概要を述べている。

「第2.2章 線形誘電体における吸収電流からの換算方法」においては、吸収電流と複素誘電率との一般的関係および吸収電流からの近似換算に関する従来の方法を批判し、さらに吸収電流から異常分散の大きさを求める一般的方法を導き、物性研究を主眼とする場合には Hamon の近似換算方法が極めて有効に使用できることをあきらかにしている。「第2.3章 液体絶縁材料の直流電気伝導と交流電気伝導」においては、低電界下の充電および放電特性、コンダクタンス回復現象、交直両コンダクタンスの相関性等に関する測定結果を示して液体誘電体における吸収現象の著しい非線形性を指摘し、直流電圧印加時の交流コンダクタンスの時間変化、極性反転時の直流コンダクタンスの時間変化等の測定結果とイオン移動度および拡散係数の算定結果とを総合して、液体絶縁材料における非線形性の主因がコロイド状イオンの電極界面への集積にともなう液体中のイオン濃度の低下によることを明確にしている。「第2.4章 固体絶縁材料の直流電気伝導と交流電気伝導」においては、均質かつ乾燥状態にある9種の試料を用いて、少なくとも

$10^{-4} \%$ 。以上の領域では誘電特性が線形性をみたすことを実験的にあきらかにし、かつ液体絶縁材料および電荷密度の高い固体誘電体等における非線形性との比較からその原因を推定している。「第2.5章 総括」においては、本編の研究成果を総括している。

本編の研究によつて、吸収電流からの誘電特性簡易換算方法およびその適用範囲が明確になつた。

〔第3編〕 「第3.1章 緒論」においては、本編の目的が超低周波誘電測定の有用性の実証と誘電特性からみた高分子物性の研究とにあることを示し、あわせて本編の研究概要および第3.2章以下の各章に共通の事項をとり纏めて述べている。「第3.2章 架橋ポリエステル樹脂の誘電特性」においては、酸およびアルコール類の種類および配合割合の異なる7種の不飽和ポリエステルをスチレン単量体で重合・架橋させた試料を用いて、架橋ポリエステル樹脂に共通の誘電特性をあきらかにするとともに、組成および構造と誘電特性との関連について述べている。架橋ポリエステル樹脂においては3種の誘電吸収が認められ、これらはそれぞれ鎖端部のOH基等比較的自由に配向できる極性基群によるもの、架橋点に近接したエステル結合によるものおよびそれ以外の架橋間極性基群によるものであり、架橋に最も関係深い架橋点に近接したエステル結合による誘電吸収は超低周波領域において認められることをあきらかにしている。さらに超低周波領域では静誘電率が実測され、これが誘電特性全般の解析に極めて有用であることをも示している。

「第3.3章 結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔I〕、ポリエチレンテレフタレート」においては、成形および熱処理条件の異なる5種の試料を用いて主として高温部吸収の様相を検討し、超低周波領域の測定から二次転移点を中心とする温度領域で明瞭な誘電転移現象を見出し、その温度領域における

緩和時間ならびに緩和時間分布の特異な温度依存性について考察し、さらに結晶化度と誘電転移現象との関係等から、高温部吸収は主鎖につながる極性基群の配向によることをあきらかにしている。「第3.4章 結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔Ⅱ〕、三ふつ化塩化エチレン樹脂」においては、結晶化度の異なる3種の試料を用い、低温部吸収の誘電転移現象と結晶化度との関係をあきらかにしてポリエチレンテレフタレートと類似の関係にあることを示し、さらに従来ほとんど知られていなかった高温部吸収の様相を超低周波領域でとらえ、極性基がたゞ1種であるにもかかわらず2種の誘電吸収を示す原因について考察している。「第3.5章 高分子絶縁材料の誘電特性と転移現象との関係」においては、四ふつ化エチレン樹脂の誘電転移点が室温付近における周知の一次転移点と一致することを見出し、誘電率の温度変化と熱膨脹との比較から、この際の誘電転移は密度変化のみに依存することをあきらかにしている。また別に、それぞれ3種の結晶性および非晶性有極性高分子を用いて両者の二次転移点付近における誘電現象の相違をあきらかにし、従来高分子の二次転移点に対して与えられてきた解釈に誘電的観点から批判を加え、二次転移現象が緩和現象として説明できるところの見掛けのものと分子配位等の変化をともなう本質的なものとに分類できることを示している。「第3.6章 総括」においては、本編の研究成果を総括している。

本編の研究によつて、超低周波領域を含む広帯域誘電特性は固体高分子絶縁材料の物性研究に極めて有用であることがあきらかになった。

以上3編にわたる研究によつて超低周波誘電特性測定技術が確立され、超低周波領域における誘電現象があきらかにされるとともに、固体高分子絶縁材料の物性研究に広い応用範囲を持つことが実証された。

電気絶縁材料の超低周波誘電特性に関する研究

目 次

緒 言

第 1 編	超低周波誘電特性測定法	3
第 1.1 章	緒 論	3
第 1.1.1 節	本編の目的	3
第 1.1.2 節	研究の概要	3
第 1.2 章	吸収電流測定法	5
第 1.2.1 節	吸収電流測定方式の選定	5
第 1.2.2 節	直接結合形微小電流増幅器の入力回路方式の改良	7
第 1.2.3 節	試作した吸収電流測定装置	11
第 1.3 章	誘電特性測定用超低周波ブリッジ	15
第 1.3.1 節	超低周波ブリッジの回路方式	15
第 1.3.2 節	試作した超低周波ブリッジ	18
第 1.3.3 節	発振器および平衡検出器	21
第 1.3.4 節	総合特性	23
第 1.4 章	電極および測定用容器	25
第 1.4.1 節	電 極	25
第 1.4.2 節	測定用容器	27
第 1.5 章	総 括	29
第 2 編	吸収電流からの誘電特性の換算	33

第 2.1 章	緒 論	33
第 2.2 章	線形誘電体における吸収電流からの換算方法	35
第 2.2.1 節	吸収電流と複素誘電率との一般的関係	35
第 2.2.2 節	複素誘電率の近似換算方法	37
第 2.2.3 節	f_m および $\Delta\epsilon$ 換算方法	40
第 2.3 章	液体絶縁材料の直流電気電導と交流電気電導	50
第 2.3.1 節	測定の範囲および方法	50
第 2.3.2 節	直流および交流特性	52
第 2.3.3 節	直流コンダクタンスと交流コンダクタンスの比較	60
第 2.3.4 節	直流電圧印加時の交流コンダクタンスの時間変化	60
第 2.3.5 節	誘電吸収現象に対する考察	64
第 2.4 章	固体絶縁材料の直流電気電導と交流電気電導	78
第 2.4.1 節	測定の範囲および方法	78
第 2.4.2 節	交流導電率と直流漏れ導電率	79
第 2.4.3 節	超低周波領域における線形性	79
第 2.4.4 節	超低周波領域での線形性に対するなお二三の考察	89
第 2.5 章	総 括	93
第 3 編	固体高分子絶縁材料の誘電特性	97
第 3.1 章	緒 論	97
第 3.1.1 節	本編の目的および研究の概要	97
第 3.1.2 節	測定の範囲および方法	100
第 3.1.3 節	高分子材料の誘電特性の解析に必要な諸量	101
第 3.2 章	架橋ポリエステル樹脂の誘電特性	103
第 3.2.1 節	試 料	103

第 3. 2. 2 節	架橋ポリエステル樹脂に共通の誘電特性	111
第 3. 2. 3 節	架橋ポリエステル樹脂の構造による影響	126
第 3. 2. 4 節	架橋剤スチレン量の影響	134
第 3. 3 章	結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔I〕	
	ポリエチレンテレフダレート	142
第 3. 3. 1 節	試料	142
第 3. 3. 2 節	2 種の誘電吸収	145
第 3. 3. 3 節	高温部吸収の特異性	147
第 3. 3. 4 節	結晶化の影響	152
第 3. 4 章	結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔II〕	
	三ふつ化塩化エチレン樹脂	155
第 3. 4. 1 節	試料	155
第 3. 4. 2 節	2 種の誘電吸収	155
第 3. 4. 3 節	低温部吸収	158
第 3. 4. 4 節	高温部吸収	163
第 3. 5 章	高分子絶縁材料の誘電特性と転移現象との関係	167
第 3. 5. 1 節	試料	167
第 3. 5. 2 節	四ふつ化エチレン樹脂の誘電特性と室温転移点との関係	169
第 3. 5. 3 節	有極性高分子の誘電特性と二次転移点との関係	173
第 3. 6 章	総括	178
結 言		182
謝 辞		183
文 献		184

誘電特性は電気絶縁材料の実用上の重要な性質であるばかりでなく、その本質を知るための重要な尺度でもあり、できるだけ広い温度領域と周波数領域にわたって測定することがのぞましい。過去において電気絶縁材料の利用分野が電気機器から通信機器へと発展するにつれて測定周波数は商用周波数から次第に高い周波数領域をめざして拡張され、マイクロ波領域にいたるまで測定技術が確立されてきたが、実用上の要求が少なかつたためか商用周波数以下の領域に対してはほとんど関心がもたれなかつた。

第二次世界大戦後合成高分子材料の電気工業界への進出はめざましく、現在では電気・通信機器、電子装置等の電気絶縁材料として、あるいは誘電材料としてその利用は極めて広範囲にわたっているが、これらの材料を有効・適切に使用し、さらに新しい材料を開発するためには基礎的諸性質をあきらかにしておかねばならない。

筆者はかねてから電気絶縁材料の研究に従事してきたが、その途上、測定周波数を高周波領域だけでなく低周波領域にも拡張して誘電特性の研究を進めることは、高分子材料を中心とする固体絶縁材料の本質を理解する上に極めて重要であることを予知し昭和27年にこの研究に着手した。以来測定方法を開発してこの領域における測定技術の確立をはかり、各種電気絶縁材料の超低周波領域における誘電現象を実験的にあきらかにするとともに、この方面の新しい研究分野の開拓に努めてきた。その結果、電気絶縁用高分子材料において、従来全く知られていなかった誘電現象や誘電特性と他物性との相関性などが見出され、これによつて超低周波誘電特性の研究が極めて有

意義であることを実証することができた。

本論文は過去数年間にわたつて行つたこれら研究の成果を系統的にとりまとめたものである。

第1編 超低周波誘電特性測定法

第1.1章 緒 論

オ1.1.1節 本編の目的

この研究で言う超低周波領域とは商用周波数以下直流にいたるまでの周波数領域をさす。本編の目的は新らしい測定器を開発し、あるいは既存の測定器を改良して超低周波誘電特性の測定技術を確立し、商用周波数以上の領域における既存の測定技術とあいまつて極めて広い周波数および温度領域にわたる誘電特性の測定手段を提供しようとするにある。

オ1.1.2節 研究の概要

超低周波領域における誘電特性の測定には2種の方法が考えられる。その一つは吸収電流から誘電率、誘電損率等を換算する方法、他の一つは交流ブリッジ法によつてそれらを直接求める方法である。

オ2編に述べるように、吸収電流法では誘電率および誘電損率を正確に求めることは一般に困難である上、この方法を商用周波数まで適用するには $1/1000$ 秒程度の短時間測定が必要となるため、主として測定回路の時定数に制約されて高精度の測定が期待できなくなる。一方 交流ブリッジ法では測定操作の点から測定できる周波数の下限に制限を受ける。

これらの点を考慮して、筆者は約 0.1% 以上は交流ブリッジ法、それ以下

は吸収電流法によることとし、吸収電流法に対しては、換算周波数をできるだけ交流ブリッジ法の下限に近ずけるために充電後約1秒目から高精度で測定できる装置の試作に、また交流ブリッジ法に対しては、低損失材料の測定にも十分な精度と感度とを備えた測定装置の開発・試作にそれぞれ重点を置いて研究を進めた。さらに広範囲にわたる温度特性を求めるために、これらの装置に共通に使用できる測定用容器の開発に努めた。

これら研究の主体をオ1.2章～オ1.4章に述べる。

オ1.2章は吸収電流測定法と題し、本研究の目的に適した吸収電流測定方式の概要と、あらたに考案した入力回路方式を採用して普通の真空管のみで構成、試作した吸収電流測定用直接結合形微小電流増幅器について述べる。チヨツパ形あるいは振動容量形直流増幅器が実用化されていなかった本研究着手当時においては、精度、感度ともに十分満足すべきものであつた。

オ1.3章は誘電特性測定用超低周波ブリッジと題し、筆者の開発になる $0.1 \sim 10 \frac{c}{s}$ 用交流ブリッジの測定原理、試作結果などについて述べる。これは本編の最も重要な部分であり、このブリッジの完成によつて超低周波誘電特性の研究を本格的に進めることができるようになった。

オ1.4章は電極および測定用容器と題し、筆者が考案した液体用電極、液体用および固体用測定用容器について述べる。

最後にオ1.5章で、オ1.2章～オ1.4章で得られた成果を総括する。

第 1. 2 章 吸収電流測定法¹⁾

オ 1. 2. 1 節 吸収電流測定方式の選定

電圧印加後約 1 秒目からの吸収電流を高精度で測定するのに測定器に要求される条件は、(i)試料を含む測定回路の時定数が小さいこと、(ii)測定器自体の応答時間が短いこと、(iii)測定操作が容易なこと、(iv)電流感度が高いこと、である。

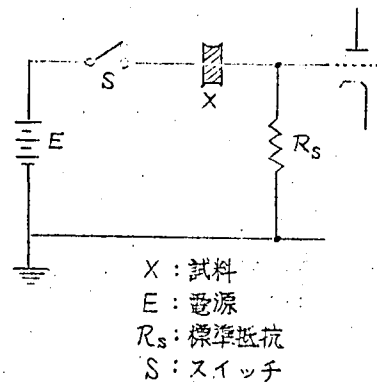
従来から実用されている絶縁抵抗測定法としては、検流計法、ホイートストンブリッジ法、零位法による充電法^{2)、3)}および直流増幅器法の計 4 種の基本的方法がある。このうち検流計法は他の方法にくらべて電流感度が低い上に、高感度の検流計は周期が長い難点があり、ホイートストンブリッジ法および零位法による充電法は操作が繁雑で短時間の測定に適しないので、これらはいずれも吸収電流の測定には適しない。直流増幅器法はこのような難点がないので最も適当であるが、電流感度を高めるために入力部に高標準抵抗を用いるので、試料の静電容量とともに時定数の大きい回路を形成する。

そこでまず標準抵抗値の許容限界を計算する。

オ 1. 2. 1 図の回路において、スイッチ S を閉じてのちの標準抵抗を流れる電流は、試料の抵抗 R_x を流れる電流

$$i_x = E / R_x$$

と、試料の静電容量 C_x を充電する電流



$$i_c = (E/R_s) e^{-t/R_s C_x}$$

との重なったものである。ここに R_s は標準抵抗、 E は印加電圧、 t は電圧印加後の時間、 $R_x \gg R_s$ である。したがって充電後1秒目に i_c が i_x の1%以下に減衰するための条件は

$$0.01 \geq (R_x/R_s) e^{-1/R_s C_x} \quad (1.2.1)$$

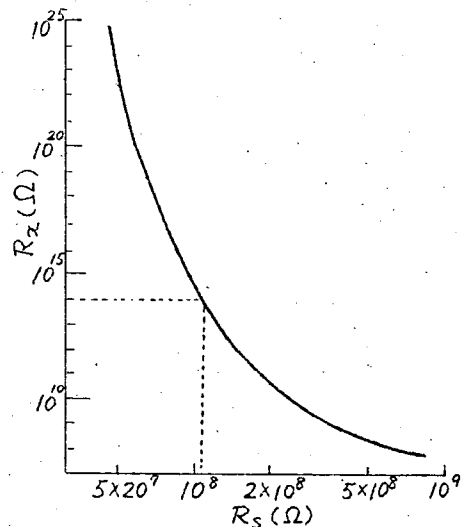
となる。

実際の測定においては厚さ0.1~0.2 mm程度の薄い試料をもしばしばとり扱う。そこで厚さ約0.1 mm, 誘電率約4の試料に直径約4 cmの電極を貼付する場合、すなわち静電容量約500 pFをもたせる場合を限界と考えると

(1.2.1) 式における R_x と R_s との関係は才1.2.2図のようになる。一方優秀な絶縁材料では $10^{17} \Omega \text{cm}$ 以上の体積抵抗率を有するから、上記寸法の試料では約 $10^{14} \Omega$ 以上の抵抗が誤差なく測定できなければならないことになる。したがって才1.2.2図から、このような条件のもとでは R_s が $10^8 \Omega$ 以下でなければならないことがわかる。

直流増幅器法のうち電位計用真空管を用いる方式のものは電圧利得が極めて低いため、入力標準抵抗として $10^{10} \Omega$ 以上のもの

を使用しなければならず吸収電流の測定には適しない。標準抵抗が $10^8 \Omega$ 以下で電圧利得の高い直流増幅器または $10^8 \Omega$ 以上の高標準抵抗を使用す



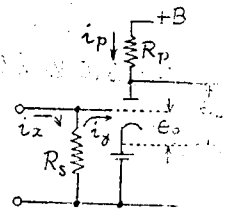
第1.2.2図 R_x と R_s の関係

るが負帰還によつて実効入力抵抗の低下をはかつた直流増幅器が適當である。
 後者は利得が安定であり、かつこれを直接結合形増幅器に適用する際にはグリッド電流の影響が軽減できる利点がある。

オ 1.2.2 節 直接結合形微小電流増幅器の入力回路方式の改良

a. 入力回路の標準抵抗と入力管の動作点の選定

オ 1.2.3 図のように三極管のグリッド端子に高標準抵抗 R_S を接続する場合を考える。信号電流 i_x によつて生じるグリッド電流、プレート電流、グリッド電圧およびプレート電圧の変化分をそれぞれ i_g , i_p , e_g および e_p とし、これらを図示のようにとると周知の関係 (1.2.2) 式がなりたつ。



第 1.2.3 図
初級管の
—— 電圧の
係

$$\left. \begin{aligned} i_g &= g e_p + (e_g / r_g) \\ e_p &= -i_p R_p \\ e_g &= (i_x - i_g) R_S \\ i_p &= A e_g / R_p \end{aligned} \right\} \quad (1.2.2)$$

ここに g = 逆相互コンダクタンス, r_g = グリッド抵抗
 A = 電圧増幅度 = $\mu R_p / (R_p + r_p)$, r_p = プレート抵抗
 μ = 増幅率 である。

(1.2.2) 式を解いて i_g と i_x との関係を求めるとつぎのようになる。

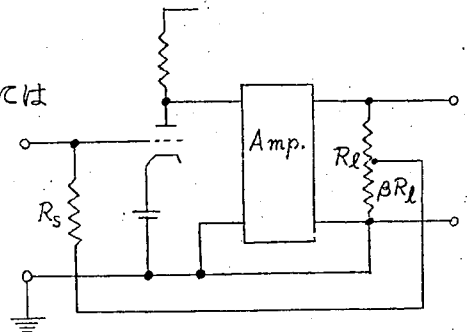
$$i_g = \frac{R_s \left(\frac{1}{r_g} - gA \right)}{1 + R_s \left(\frac{1}{r_g} - gA \right)} \cdot i_x \quad (1.2.3)$$

信号電流に対するグリッド電流の変化を1%以下におさえるに必要な標準抵抗の限界値 R_{sl} はつぎのようになる。

$$R_{sl} \leq 1/99 \left(\frac{1}{r_g} - gA \right) \quad (1.2.4)$$

オ 1.2.4 図のように負帰還をほどこす場合には

$$R_{sl} \leq G\beta/99 \left(\frac{1}{r_g} - gA \right) \quad (1.2.5)$$



R_s : 入力標準抵抗
 R_L : 出力負荷抵抗
 β : 電圧帰還率

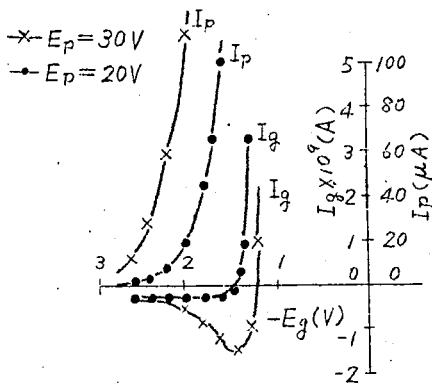
となる。ここに G = 増幅器の固有電圧利得，

第1.2.4図 負帰還回路

β = 電圧帰還率， $G\beta \gg 1$ である。

入力に高標準抵抗を用いる場合、信号電流にともなつて生じるグリッド電流の変化は測定誤差となり、無信号時に存在するグリッド電流は零点の変位を生じるので両者ともに小さいことがほしい。普通の受信管においてもプレート電圧を通常の動作電圧よりも十分低くすれば、高グリッド抵抗、低逆相互コンダクタンスの領域が得られる。オ 1.2.5 図にその1例を示す。

したがつて、この領域に動作点を選ぶと (1.2.4) 式 または (1.2.5) 式からわかるように高標準抵抗を用いて測定感度を高めることができるはずであるが、この部分ではグリッド電流が完全には零でないので零点変位は避け



第1.2.5図 6SN7の $I_g \sim E_g$ 特性
及び $I_p \sim E_g$ 特性

られず、標準抵抗の値に制約を受け
る。一方グリッド電流が零の点では
グリッド抵抗が非常に低く、動作点
をこゝにおくことは適当でない。

つぎに、グリッド抵抗の大なる領
域に動作点を置き、補償回路を用い
て零点変位を補償し、与えられた真
空管の性能を十分活用しうる方法に
ついて述べる。

b. 補償回路

ガード電極を用いた3電極配置による高絶縁抵抗の測定においては、上記
(脚注)
グリッド電流のほかに迷走電流 による零点変位が重なることが多い
ので、両者を同時に補償しなければならない。さらに測定範囲を拡げるため
標準抵抗切り換えの必要もある。

4)

これらの諸点をすべて満足する補償方式を第1.2.6図に示す。図において、
 R_s は直列に補償回路をもつ標準抵抗、 S は分流器、 K_1 は入力端子短絡用
スイッチ、 K_2 は分流比切り換え用スイッチである。分流比を変えてもグリ
ッド電流および迷走電流は変化しないものと仮定し、その値をそれぞれ I_g
および I_x 、分流器抵抗の一つを R 、入力端子間の電位を零にするに要する
補償電圧を E とすれば、つぎの関係が得られる。

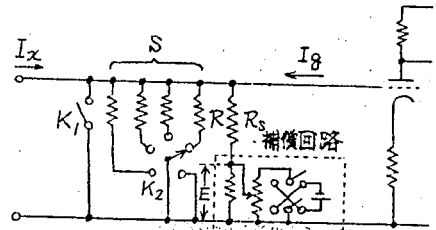
(脚注)

主電極とガード電極との間に並列に入る各種絶縁物に偶存する電荷、電
解的起電力などに基づくものである。

$$(I_g + I_x) \frac{R_s R}{R_s + R} - E \frac{R}{R_s + R} = 0 \quad (1.2.6)$$

E についてこれを解くと

$$E = (I_g + I_x) R_s \quad (1.2.7)$$



第1.2.6図 補償回路

となる。(1.2.7)式には R は含まれていないから、この式を満足するように最初に補償電圧 E を調整しておけば分流比を変えても入力端子間の電位差はつねに零に保たれることがわかる。

調整手順はつぎのとおりである。

K_1 を閉じて出力計のふれを零位に合わせ、つぎに K_2 をカソード側の端子に閉じ、 K_1 を開き、この時生じた出力計のふれが零になるように補償回路を操作する。

c. I_g および I_x が不変とする仮定の検討

迷走電流を生じる電源の内部抵抗は絶縁物の抵抗であるから R_s にくらべて十分高く、 I_x は不変と考えてよい。

グリッド電流は入力抵抗の変化に応じて変化する。 R_s に並列に R を挿入したときの入力抵抗の減少分を ΔR 、変化前のグリッド電流を I_g 、入力抵抗の変化に伴うグリッド電流およびグリッド電圧の変化分をそれぞれ i_g および e_g とし、 I_g および i_g の方向を才1.2.3図と同様にとると(1.2.2)式のうち e_g のみが

$$e_g = I_g \Delta R - i_g R_s \quad (1.2.8)$$

に変わる。したがって

$$i_g = \frac{\Delta R \left(\frac{1}{r_g} - gA \right)}{1 + R_s \left(\frac{1}{r_g} - gA \right)} \cdot I_g \quad (1.2.9)$$

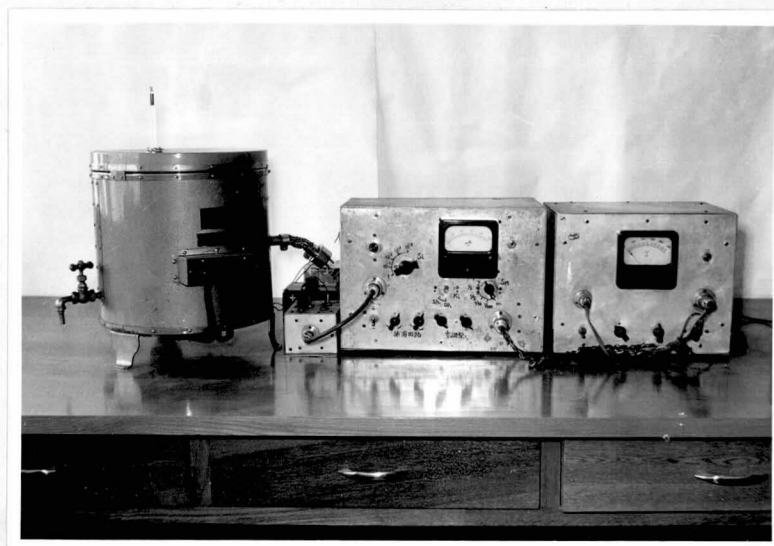
を得る。 $\Delta R < R_s$ であるから、 R_s が (1.2.4) 式または (1.2.5) 式をみたすように定められていれば $i_g < I_g / 100$ となり、入力抵抗の変化にともなうグリッド電流の変化は無視できる。

才 1.2.3 節 試作した吸収電流測定装置

装置の外観を才 1.2.7 図に、結線を才 1.2.8 図に示す。回路のおもな点はずぎのとおりである。

第 1.2.7 図

試作した吸
収電流測定
装置の外観



間に入るこれら絶縁物の総合抵抗値は約 $10^{11} \Omega$ である。

b. 増幅回路

増幅回路は Kandiah らの報告⁵⁾ による方式のカソード帰還をほどこした平衡形増幅回路である。この増幅器の固有電圧利得は約 65 db である。

c. 出力回路および入力帰還回路

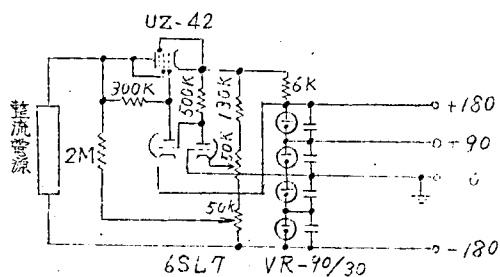
出力指示計器には $100 \mu A$ 、50 目盛、内部抵抗 1800Ω の電流計を用い、入力帰還抵抗を 200Ω とした。したがって $\beta = 1/10$ である。帰還回路に入る全抵抗を一定に保ち計器の電流感度が 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{5}$, $\frac{1}{10}$ および 0 の 5 段に切り換えられるようにして、読みの適正化をはかるとともに測定範囲を拡げた。また出力計器の極性切り換えもできる構造にした。

d. 電 源

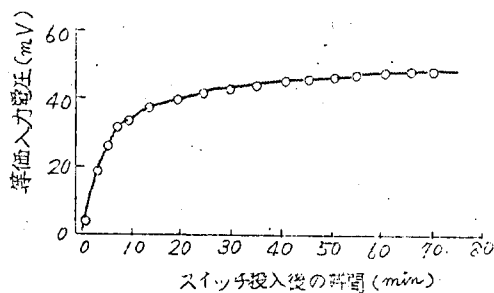
B 電源には才 1.2.10 図の定電圧装置を用いた。ヒータ電源は A 電池である。

e. 特 性

スイッチ投入後指示計器の零点は才 1.2.11 図のように最初は急激に変化するが、約 30 ~ 40 分でほぼ一定になる。その状態における零点移動速度は入力換算値で約 $200 \mu V/min$ 以下である。



第 1.2.10 図 電圧安定装置



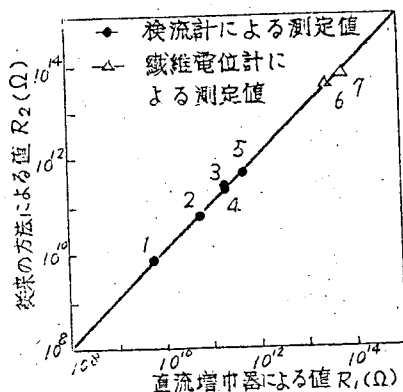
第 1.2.11 図 零点の移動

種々の試料に対し $100 V$ を印加して、本装置で測定した体積抵抗と従来

の直偏法または零位法による充電法²⁾によつて測定した体積抵抗との比較結果を才 1. 2. 12 図に示す。零の点を通り各測定点を結ぶ線が完全に 45° の傾きをもつた直線となる。これによつてグリッド電流の影響を含まないことがわかる。

本装置の特性をとりまとめればつぎのとおりである。

- (1) 最大電流増幅度 …… 5×10^6
- (2) 電圧増幅度 ($1/\beta$) …… 10
- (3) 帰還率 ($G\beta$) …… 150~200
- (4) 実効入力抵抗 …… $10^7 \Omega$ 以下
- (5) 測定範囲 …… $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-13} \text{ A}$
- (6) 応答速度 …… 1 秒以下
- (7) 零点移動 …… $200 \mu\text{V} / \text{min}$



試料	$R_1 (\Omega)$	$R_2 (\Omega)$
1	$5.4 \cdot 10^9$	$5.5 \cdot 10^9$
2	$5.9 \cdot 10^{10}$	$5.7 \cdot 10^{10}$
3	$2.1 \cdot 10^{11}$	$2.0 \cdot 10^{11}$
4	$2.1 \cdot 10^{11}$	$2.3 \cdot 10^{11}$
5	$4.1 \cdot 10^{11}$	$4.2 \cdot 10^{11}$
6	$2.5 \cdot 10^{13}$	$3.0 \cdot 10^{13}$
7	$4.5 \cdot 10^{13}$	$4.4 \cdot 10^{13}$

第 1. 2. 12 図

従来の測定器との比較結果

第 1.3 章 誘電特性測定用超低 周波ブリッジ^{6), 7)}

才 1.3.1 節 超低周波ブリッジの回路方式

a. 超低周波ブリッジの具備条件

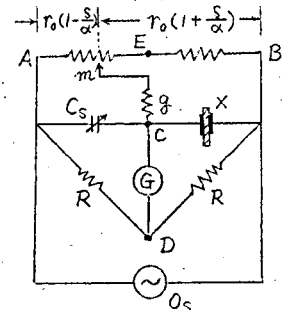
超低周波領域では誘電体試料の等価並列コンダクタンスは一般に直流コンダクタンスに近づく。この値はこれまで商用周波数以上の周波数領域で観測されている値よりもはるかに低く、さらに直流コンダクタンスと同様試料の種類、温度、吸湿量等によつて大幅に変化する。したがつて超低周波ブリッジにおいては、極めて低いコンダクタンスの測定が可能で、かつコンダクタンスの測定範囲の広いものでなければならない。静電容量は商用周波数の場合と同程度の測定範囲があれば十分である。以下筆者の採用したブリッジの回路方式について述べる。

b. ブリッジ回路

周波数が極めて低い場合、抵抗器の位相角は問題にならない程度に小さく構成することは容易であり、したがつてブリッジの比例辺の比を高精度で 1 : 1 に保つことは可能である。この点に着目して従来変成器ブリッジに使用されていたコンダクタンスシフタ^{8), 9)}を超低周波ブリッジに採用することとした。その原理図を才 1.3.1 図に示す。説明の都合上その原理を簡単に述べる。

才 1.3.1 図において、A, B および C の 3 端子に接続されている一群の抵抗器をコンダクタンスシフタという。A E, B E 間の抵抗は相等しく r であり、接触子 m は A E 間の抵抗上のみを 1 目盛ごとく移動させることができる。

1 目盛は A E 間の抵抗の $1/\alpha$ に相当し、E 点を零として目盛りがつけられている。 g は自由に取り換えることができる低コンダクタンスである。また比例辺の抵抗 R は左右両辺相等しい。



X: 試料 C_s : 標準コンデンサ
R: 比例辺抵抗
 O_s : 発振器 G: 平衡検出器

第 1.3.1 図 原理図

試料を回路からとりはずした場合に標準コンデンサは読み C_{s1} の位置で、 m は E 点すなわち零目盛の位置でブリッジが完全に平衡するものとする。つぎに試料を回路に挿入した場合に標準コンデンサは C_{s2} の位置で、 m は目盛 s の位置で再びブリッジの平衡がとれたとすると、試料の等価並列静電容量 (以下単に静電容量という) C_x および等価並列コンダクタンス (以下単にコンダクタンス) G_x はそれぞれ次式から計算できる。

$$C_x = C_{s2} - C_{s1} \quad (1.3.1)$$

$$G_x = \frac{sg/\alpha}{1 + \frac{1}{2}gr_0\{1 - (s/\alpha)^2\}} \quad (1.3.2)$$

または

$$gr_0 \ll 1 \quad (1.3.3)$$

の場合、

$$G_x \cong sg/\alpha \quad (1.3.4)$$

g をできるだけ小さく、 α をできるだけ大きく定めることによつて、可変高抵抗素子を使わずに広範囲にわたる低コンダクタンスの測定ができるのがこの方式の最大の利点である。さらに、ブリッジが対称で周波数特性をもたないので、検出器回路に周波数選択回路の使用が困難な超低周波領域の測定定においては高調波の影響が軽域できて有利である。

C. 接地方式

このブリッジでは変成器がほとんど使用できないので発振器および平衡検出器は直接ブリッジに結合される。才 1.3.1 図に示すように、発振器を A B 間に、平衡検出器を C D 間にそれぞれ接続し、かつ A B 間にワグナ電位平衡器を使用する場合について考えると、この場合の接地方式として、

(i) ワグナ電位平衡器の中性点接地

(ii) 発振器の一端接地

の 2 種が考えられる。

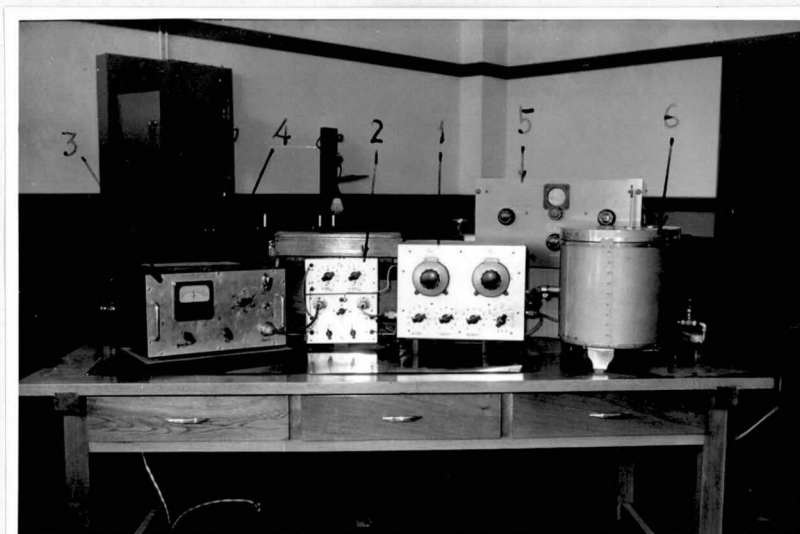
(i) の場合、発振器の対地アドミッタンスを介してワグナ回路に対地電流が流れ悪影響を生じる。これを除去するには発振器の両出力端子と接地との間のそれぞれのアドミッタンスおよび起電力を比例辺のインピーダンスに十分平衡させておかねばならない。一般には発振器出力をこのように平衡させることは困難である。

(ii) の場合、発振器の対地アドミッタンスによるこのような影響は全く受けない。しかしブリッジの平衡時、平衡検出器端子が非接地電位にあるため誘導を受けやすい。また平衡検出器の対地アドミッタンスはブリッジの平衡検出を不完全なものにする。

(iii) の場合に生じる悪影響はいずれも適当な方法によつて除去することができるので、筆者は(iii)の方式を採用した。

才 1. 3. 2 節

装置の外観を才 1. 3. 2 図に、ブリッジ回路の結線を才 1. 3. 3 図に示す。使用周波数範囲は $0.1 \sim 10 \frac{C}{s}$ である。以下ブリッジの主要部について述べる。



- 1.ブリッジ本体
- 2.ワグナ電位平衡器
- 3.4.平衡検出器及びその電源
- 5.起色周波発振器
- 6.測定用容器

第1.3.2 図
試作した超低周波ブリッジの外観

a. 無損失可変コンデンサ (C_s, C_x)

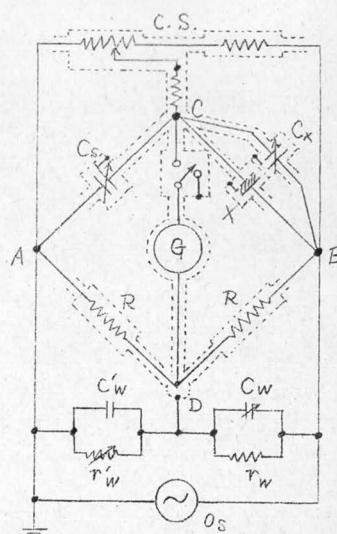
いずれも簡易シエリングブリッジ¹⁰⁾

に用いられているものと同様ガードをほどこした無損失空気コンデンサである。

C_s は最大180 pFで標準コンデンサとして試料の静電容量の測定に用いる。試料

の静電容量が大なる場合には、これに並列に約1,000pFまで可変の無損失空気コンデンサが挿入できる構造になつてい

る。 C_z は最大約70pFで、無試料時の C_s の零点を合わせるためと回路を検討するた

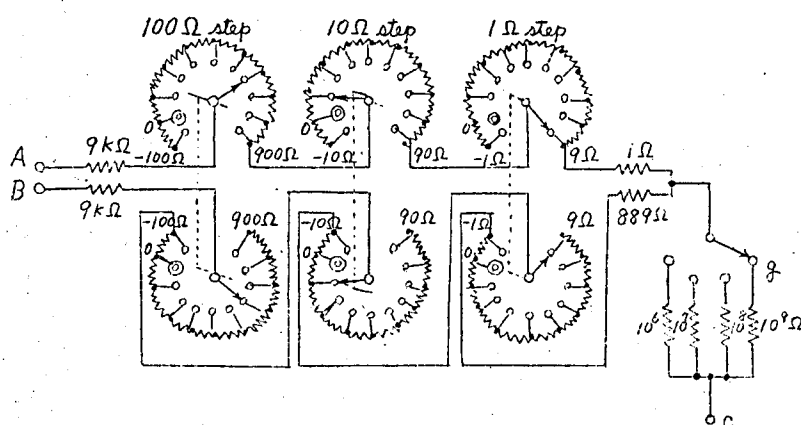


X: 計料 C_S : 標準コンデンサ C_x : 校正用コン
 デンサ $C.S.$: コンダクタンススイッチ R : 比例辺抵抗
 C_w, C'_w, r_w, r'_w : ワグナ電位平衡器
 G : 平衡検出器 Q_s : 発振器 点線: ガード

めとに用いる。

b. コンダクタンスシフタ (C.S.)

才 1.3.4 図に構成の概要を示す。g を与える高抵抗器はポリスチレン板を用いたロータリスイッチに取り付けられ、1, 10, 100 および 1,000 MΩ の 4 段に切り換えることができる。各抵抗器相互間の端子間絶縁抵抗は



第 1.3.4 図 コンダクタンスシフタ

$10^{13} \Omega$ 以上、静電容量は約 1 pF であつた。したがつて 10% 以下ではシフタに接続される抵抗器に対して、残りの抵抗器がこのインピーダンスを介して並列に入る影響は無視することができる。 $100 \text{ M}\Omega$ 以下の抵抗器は(脚注)いずれも普通の炭素皮膜抵抗、 $1000 \text{ M}\Omega$ のものは多摩電気製の防湿形皮膜高抵抗である。これらの抵抗器はいずれも $Q 1 \sim 10 \text{ c/s}$ の領域では、周波数による抵抗変化を示さない。

(脚注)

先の報告⁶⁾では S.S.White 社製モールド抵抗を使用していたが、 $Q 1 \sim 10 \text{ c/s}$ の領域で周波数によつて抵抗値が変化することがわかつたので取り換えて使用した。

シフタ部の構成は才 1. 3. 4 図のとおりで、いずれもマンガン線抵抗を用いている。 $r_0 = 10 \text{ } \Omega$ 、可変部は $1 \text{ } \Omega \sim 1 \text{ } \Omega$ である。したがって (1. 3. 3) 式の条件をみたし、(1. 3. 4) 式において $\alpha = 10^4$ 、 $S = 1 \sim 10^3$ である。また(-)符号の端子は測定操作を容易にするために設けられている。ロータリスイッチはいずれも切り換えに際して開路しない構造のものである。

c. 比例辺抵抗 (R)

マンガン線をベークライト板上に A P 巻きにした $3 \text{ } \Omega$ の抵抗器で、試料のコンダクタンス測定における誤差を考慮して $0.1 \text{ } \Omega$ の桁まで抵抗値をそろえた。 $3 \text{ } \Omega$ という値は外部 $50 \frac{\text{C}}{\text{S}}$ 電源からの誘導と発振器の容量とを考慮して実験的に定めた値であつて、この値が $10 \text{ } \Omega$ 以上になると、平衡検出器を最大感度で動作させるときに比較的著しい誘導を受けることがわかつた。これはおもにガード系から受ける静電誘導に基づくものと考えられる。

d. ワグナ電位平衡器 (C_w , C'_w , r_w , r'_w)

r_w は約 $10 \text{ } \Omega$ の炭素皮膜抵抗、 r'_w は $9 \text{ } \Omega$ の炭素皮膜抵抗と $1 \text{ } \Omega$ および $100 \text{ } \Omega$ のバリオームをそれぞれ直列に接続したもの、 C_w はスチレンコンデンサで構成された可変コンデンサで $100 \sim 10,000 \text{ pF}$ まで切り換えることができる。切り換えに際して開路しない構造のロータリスイッチを使用した。 C'_w は約 $1,000 \text{ pF}$ のスチレンコンデンサである。

e. その他

発振器からの誘導をさけるために、発振器出力端子からブリッジに至る非接地側導線は接地導体で、主電極に接続される導線はガード導体でそれぞれ遮蔽されている。ブリッジ回路をおさめた外箱はガード系に接続され、さらに接地導体で遮蔽されている。

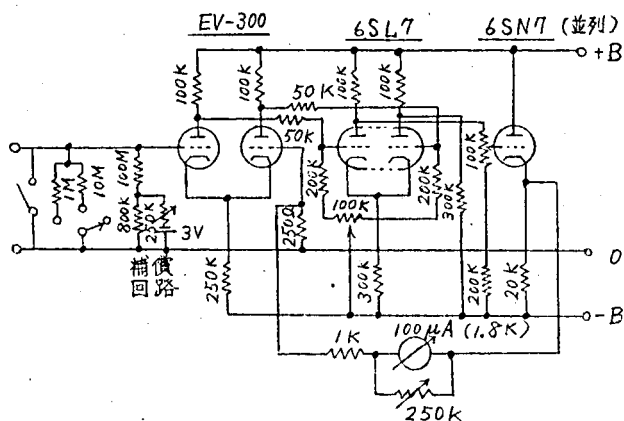
才 1. 3. 3 節 発振器および平衡検出器

a. 発振器

Hewlett Packard 社製 Model 202A の超低周波発振器である。出力尖頭電圧は $0 \sim 20 \text{ V}$ である。

b. 平衡検出器

才 1. 3. 5 図に平衡検出器の結線を示す。最大入力抵抗 $100\text{ M}\Omega$ の平衡形直接結合増幅器と、中央に零点を有する $\pm 50\text{ }\mu\text{ A}$ の直流電流計との組合せである。負帰還方式と増幅段数が異なるほかは、



第 1.3.5 图 平衡检出器

原理的には才 1.2 章に述べたと同様の増幅回路である。

(脚注)
初段管 $6\text{X}4$ の静特性は図 1.3.6 のとおりである。グリッド抵抗を高めるため動作点を $E_p = 50\text{V}$ 、 $E_g = -2\text{V}$ 、 $E_f = 6\text{V}$ に選んだ。グリッド抵抗は約 $10^4 \Omega$ であるが帰還の効果により約 1 桁高くなっている。

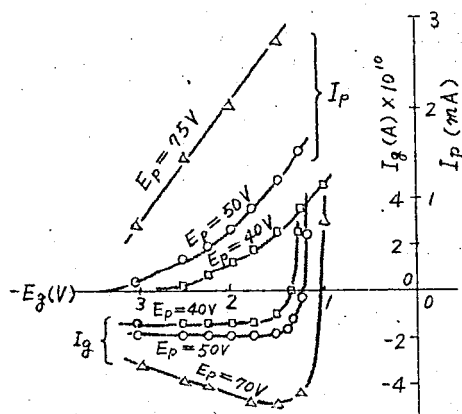
感度調整は入力抵抗の切り換えと、出力電流計に並列に挿入した可変抵抗

(脚注) 東亜電波工業株式会社より提供を受けた。

器によつて行ひ。入力部に設けられた補償回路⁴⁾は入力管のグリッド電流の補償と同時に、発振器出力に含まれる直流成分の補償に用いる重要なものである。

平衡検出器用B電源にはオ 1. 3. 7 図に示す安定化した整流電源を用いた。電源変圧器の一次巻線は接地導体で、二次巻線はガード導体で、それぞれ完全に遮蔽する必要がある。

ガード導体による二次巻線の遮蔽は

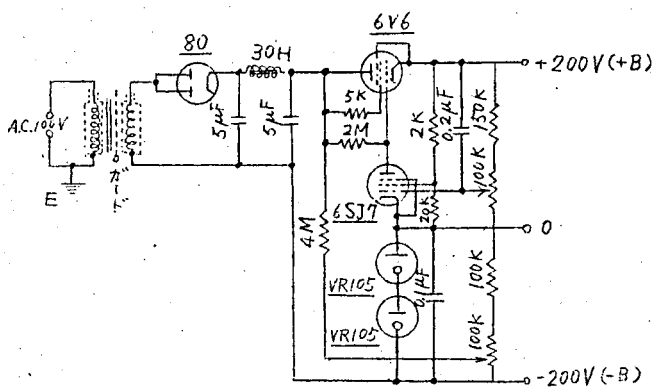


第1.3.6図 EV-300 の $E_g \sim I_p$ および $E_g \sim I_g$ 特性

(i) 電源変圧器の絶縁物を介してブリッジの平衡検出器接続端子と接地との間に有害なアドミ

タンスが入るのを防ぐため、

(ii) ブリッジ回路の平衡時に、検出器回路に対地電流が流入して不必要なふれが指示計器に生じるのを防ぐため、



第1.3.7図 定電圧電源

のものである。

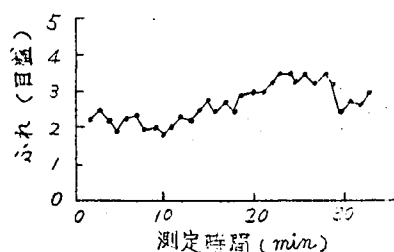
また接地導体による一次巻線の遮蔽は、一次巻線からガード系への静電誘導を防止するためのものである。

平衡検出器および整流電源の外箱はともに比例辺側の平衡検出器端子に接続され、ガード導体および接地導体で2重遮蔽されている。またヒータ電源はA電池であるが同様の方法で2重遮蔽されている。

以上のように構成された平衡検出器の特性はつぎのとおりである。

- | | | |
|------------|-------|----------------|
| (1) 最大入力抵抗 | | 100 M Ω |
| (2) 固有電圧利得 | | 約40 db |
| (3) 電圧帰還率 | | 約1/12 |
| (4) 電圧感度 | | 0.5 mV/目盛 |

なお零点の変動は才1.3.8図のとおりである。この程度の変動は測定にほとんど悪影響をおよぼさない。



第1.3.8図 零点の変動

才1.3.4節 総合特性

a.ブリッジの収斂

周波数が低いため、検出器端子とガード系との間のアドミッタンスは低く収斂は極めて速い。10~1%では約2回、1%以下では1回の切り換えでブリッジとワグナ両回路の平衡が得られる。

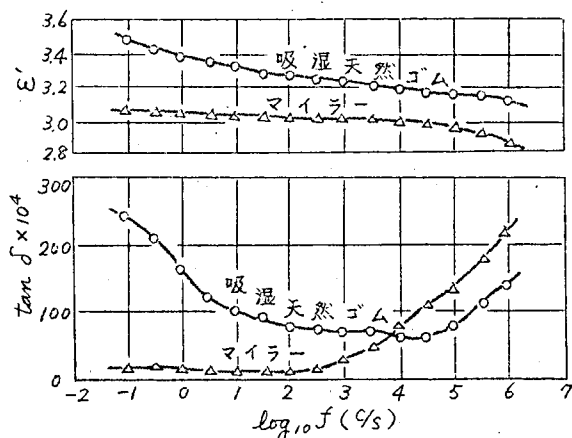
b. 感度および精度

不平衡電圧の検出に直流計器が用いられているので、約5%以上になると理論値より幾分感度が低下する。実測結果では、コンダクタンス分に対しては10%では最低 2×10^{-13} ひまで、3%以下では 1×10^{-13} ひが検出できる。サセプタンス分に対する感度は周波数の低下とともに低下するが、0.1%でも静電容量0.2 pFまで検出できる。

誤差の原因としては、比例辺の比の1からの偏差、 g に並列に入る漂遊容量、およびシフタ部の分布容量が考えられるが、上記の感度限界内ではこれらによる誤差は見出されなかつた。

才2編以下にこのブリッジによつて得られた多くの測定結果が示されているが、その1例を才1.3.9図に示す。30%以上は変成器ブリッジ⁹⁾による値、10%以下は本装置による値である。両者による測定結果が滑らかな曲線で結ばれることから、満足すべき精度のものであることがわかる。

本装置の特性をとりまとめればつぎのとおりである。



第1.3.9図 実測例

周波数範囲 0.1 ~ 10 c/s

測定範囲 : コンダクタンス $10^{-7} \sim 10^{-13}$ ひ

静電容量 0 ~ 約 1,000 pF

第 1.4 章 電極および測定用容器

才 1.4.1 節 電 極

a. 固体試料用電極

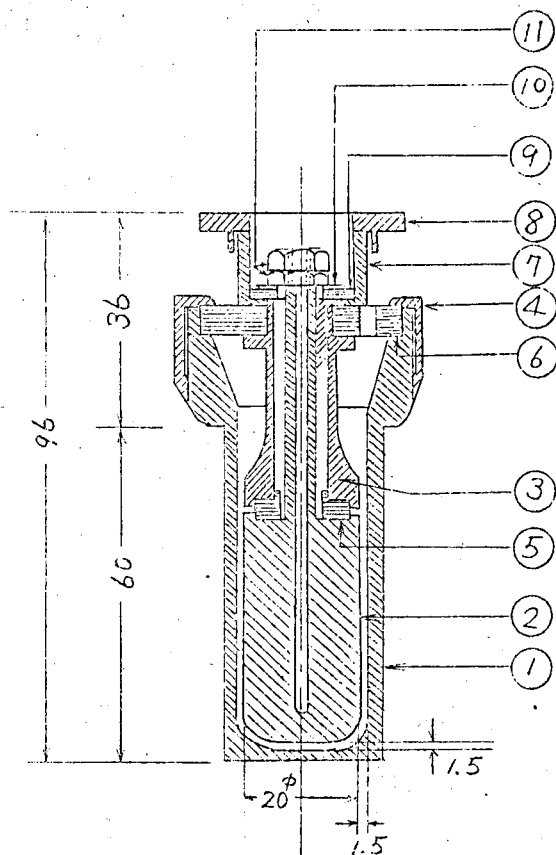
才 2 編以下の測定には、広範囲の温度変化に適するので蒸着銀電極または銀塗料電極を用いた。後者はメラミン、ポリウレタンまたはケル F デスパー ジョンを接着剤とし、重量比で銀粉約 85%、樹脂分約 15% の組成のものである。

b. 液体試料用電極

液体用電極¹¹⁾の外観を才 1.4.1 図に構造を才 1.4.2 図に示す。これは先に筆者が考案したもの¹²⁾の材質および構造の一部を改良したものである。からの静電容量は 17.3 pF である。この電極の特長は試料の所要量が最小 6 cc でよいこと、ガード電極によつて主電極端子と対電極端子との間の漏れ電界が完全に遮蔽される構造になつてゐること、分解掃除が容易なこと、主電極中に熱電対を挿入して試料の温度測定が容易にできることなどである。



第 1.4.1 図 液体用電極の外観



1. 対電極 (ニッケル)
2. 主電極 (")
3. ガート電極 (")
4. 締付環 (")
5. 絶縁ワッシャー (テフロン)
6. 絶縁板 (テフロン)
7. 遮蔽環 (ニッケル)
8. 遮蔽環 (")
9. 絶縁ワッシャー (テフロン)
10. ワッシャー (ニッケル)
11. ナット (ニッケル)

第 1.4.2 図 液体用電極

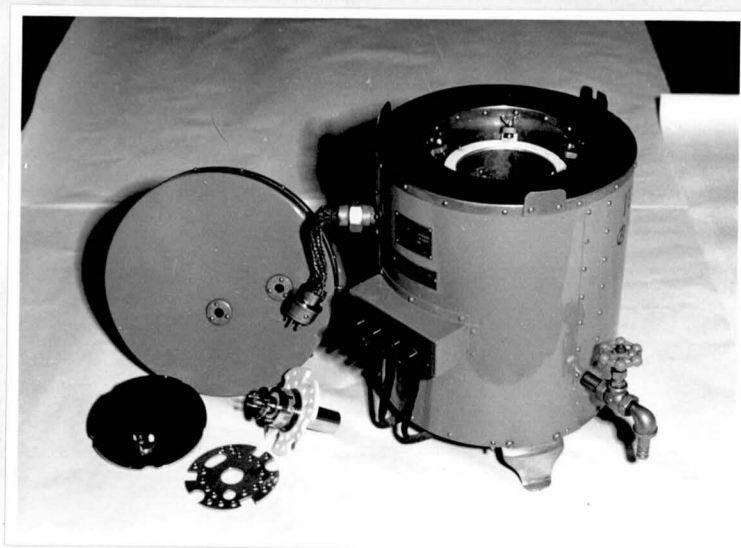
才 1. 4. 2 節 測定用容量

a. 液体試料測定用容器¹⁾

液体用容器の外観を才 1. 4. 3 図に構造を才 1. 4. 4 図に示す。これは才 1. 4.

第 1. 4. 3 図

液体試料測定
用容器の外観



2 図の電極に合うように作られている。高周波領域まで使用できるように、断面約 $0.3\text{ mm} \times 8\text{ mm}$ の銅帯を主電極および対電極用口出線に用い、かつ両者をできるだけ近接させて配置し導線の残留インダクタンスおよび残留抵抗の影響をできるだけ軽減している。また主電極と対電極との間はガード導体で完全に遮蔽されている。

加熱媒体としてシリコン油を用いれば最高約 200°C まで、ドライアイス-アルコールからなる寒剤を用いれば最低約 -60°C まで使用できる。常

温以上は水銀温度調節器により温度は約 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ の範囲に制御される。この測定用容器は直流 $\sim 1\text{Mc}$ までの周波数領域に使用できる。

b. 固体試料測定用器¹³⁾

固体用容器の外観を才 1.4.5 図に、構造を才 1.4.6 図に示す。この容器は



第 1.4.5 図

固体試料測定用
容器の外観

3 電極配置による板状固体試料の測定に使用できるものである。

あらかじめ電極を貼付した試料を、~~図示のよう~~に對電極側に設けたスプリングで對電極用金属板とガード電極用金属板の間に挿み、その上に主電極用金属板を圧着する。主電極側のスプリングの圧力は對電極側にくらべて弱くしてある。ガード電極用金属板および乾燥皿支持板ははめ込み式になつていて自由にとりはずしができる。

口出線部の構造、使用温度範囲、使用周波数範囲、温度調節などの諸点は液体測定用容器と全く同様である。

第 1. 5 章 総 括

以上の研究によつて得た成果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 直接結合形微小電流増幅器において、グリッド電流補償回路を設ければ動作点をグリッド抵抗の高い領域において初段管を有効に使用できることを明らかにし、さらに迷走電流およびグリッド電流が共存する場合入力標準抵抗の切り換えによつて生じる零点変動の補償回路を考案し、これらの結果に基づいて、6SN7を初段管とする直接結合形微小電流増幅器を主体とする吸収電流測定装置を試作し、これによつて測定範囲 $2 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-13}$ A, 実効入力抵抗 $10^7 \Omega$ 以下、応答速度 1 秒以下の特性のものを得た。

この装置によつて 実効的には約 0.1% 以下の誘電特性の測定が可能となつた。(以上 才 1. 2. 章)

(2) 誘電特性測定用超低周波ブリッジに適した回路方式を見出し、周波数範囲 $0.1 \sim 10^6$ cps, 測定可能なコンダクタンス範囲 $10^{-7} \sim 10^{-13}$ S, 測定可能な静電容量範囲 $0 \sim$ 約 1000 pF の装置を開発・試作した。(この測定装置は筆者の指導のもとに安藤電気株式会社で製品化されている。)

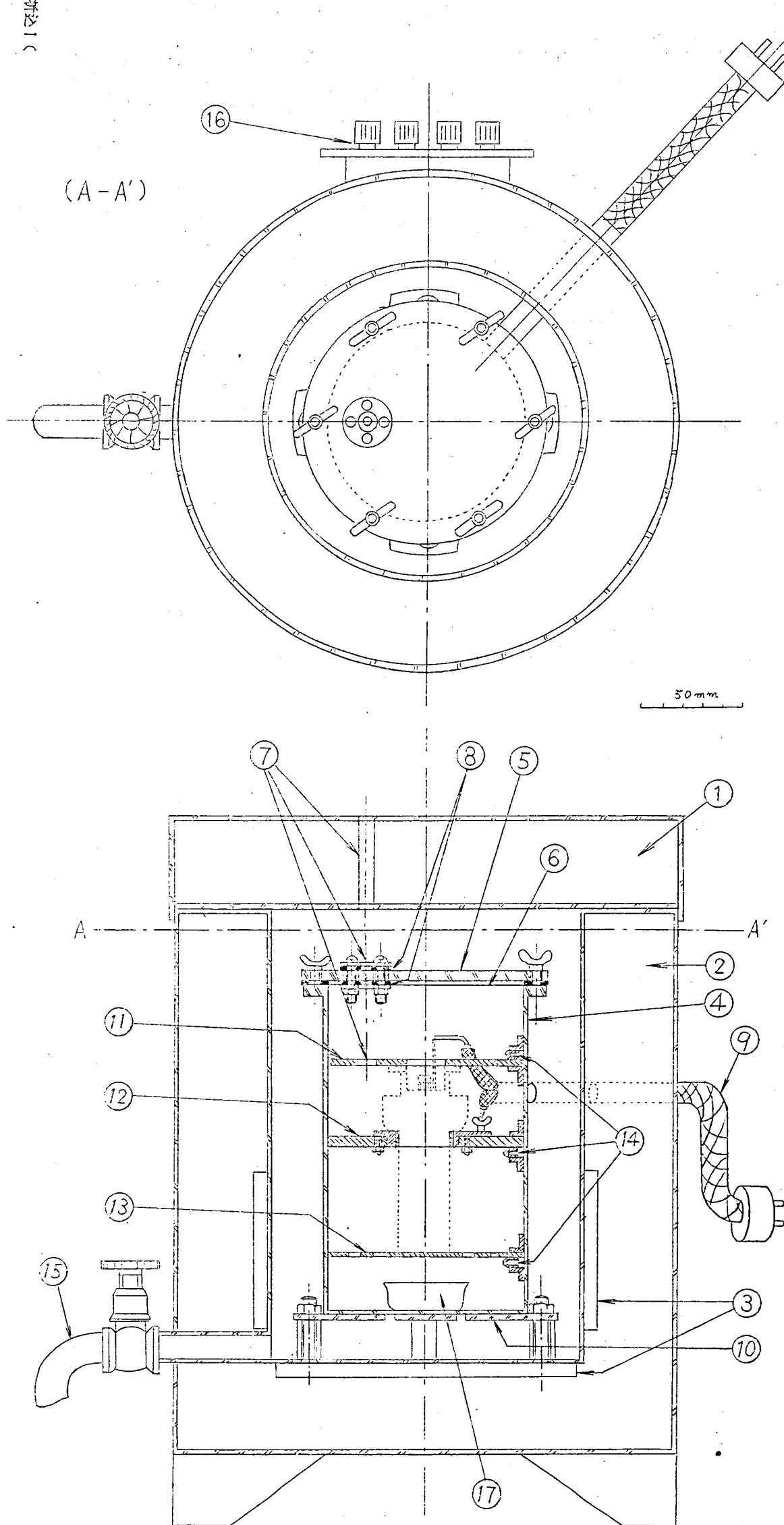
(以上 才 1. 3 章)

(3) 少量の試料で測定できる小形液体誘電体用電極を考案・試作した。

(4) 温度範囲 $-60 \sim +200^\circ\text{C}$ 、周波数範囲直流 $\sim 1\text{Mc}$ で、3 電極配置の測定に使用できる液体用および固体用測定用容器を考案・試作した。(これらの測定用容器は筆者の指導のもとに安藤電気株式会社で製品化されている。)(以上 才 1. 4 章)

以上の測定装置ならびに測定用容器の試作・開発の結果、 10% 以下直流

に至るまでの広帯域、広温度範囲にわたる誘電特性測定法が確立され、新らしい研究分野の開拓を促進する結果となつた。



1. 蓋 (保温用)
2. 外箱 (保温用)
3. ヒータ
4. 内箱 (錫メッキ真鍮)
5. 内箱蓋 (")
6. パッキング (テフロン)
7. 温度計挿入口
8. パッキング (シリコーンゴム)
9. 口出線
10. 内箱支持物
11. ガード電極用金属板 (錫メッキ真鍮)
12. 絶縁板 (テフロン)
13. 絶縁板 (")
14. スプリング (焼青銅)
15. 蛇口
16. ヒータ端子
17. 乾燥剤用皿
18. 加熱 (または冷却) 媒本

第1.4.3図
液体試料測定用容器

32 項欠

第 2 編 吸収電流からの誘電特性の換算

第 2.1 章 緒 論

誘電特性が線形である場合について，吸収電流から誘電損率，誘電率等を換算する方法について論じ，さらに液体および固体絶縁材料の超低周波誘電特性が線形性をみたすかどうかを実験的に検討して換算式の適用範囲をあきらかにし，オ 3 編に述べる物性論的研究に役立てようとするのが本編の目的である。

この研究の主体をオ 2.2 章～オ 2.4 章に述べる。

オ 2.2 章は線形誘電体における吸収電流からの換算方法と題し，吸収電流と複素誘電率との一般的関係，吸収電流からの近似換算方法等をあきらかにし，物性論的研究を主眼とする場合には Hamon の近似換算方法が極めて有効に使用できることを示す。

オ 2.3 章は液体絶縁材料における直流電気伝導と交流電気伝導と題し，比較的 low 電界のもとでの充電および放電特性，コンダクタンスの回復現象，直流コンダクタンスと交流コンダクタンスの相関性等に関する測定結果を示して吸収現象の著しい非線形性を指摘し，直流電圧印加時の交流コンダクタンスの時間変化，極性反転時の直流コンダクタンスの時間変化等の測定結果に基づいて非線形性の原因をあきらかにするとともに，イオンの移動度および拡散係数について考察を加える。

オ 2.4 章は固体絶縁材料における直流電気伝導と交流電気伝導と題し，十分乾燥した試料について直流コンダクタンスと交流コンダクタンスの相関性，

誘電率と誘電損率との関係等に関する測定結果を示して、大低の場合、超低周波領域においても誘電特性は線形性をみたすことをあきらかにするとともに、液体絶縁材料等と比較して固体絶縁材料における非線形要素に対する考察を加える。さらに才 2.2 章の方法を適用して得られた換算誘電損率の実例をも示す。

最後に才 2.5 章で、才 2.2 章～才 2.4 章で得られた成果を総括する。

第 2.2 章 線形誘電体における吸収電流からの 換算方法

第 2.2.1 節 吸収電流と複素誘電率との一般的関係

誘電特性が線形の場合，誘電率 $\epsilon'(\omega)$ または誘電損率 $\epsilon''(\omega)$ と可逆吸収電流を特徴づける余効関数 $\phi(t)$ との間には Hopkinson の重ねの理によつてつぎの関係式がなりたつ。¹⁴⁾

$$\epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} = \int_0^{\infty} \phi(t) \cos \omega t \, dt \quad (2.2.1)$$

$$\epsilon''(\omega) = \int_0^{\infty} \phi(t) \sin \omega t \, dt \quad (2.2.2)$$

こゝに ϵ_{∞} = 瞬時分極だけしか起らないような極めて高い周波数における誘電率， $\omega = 2\pi f$ ， f = 周波数， t = 経過時間である。

(2.2.1) 式または (2.2.2) 式を Fourier 変換すると，この逆の関係もなりたつ。すなわち

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \{ \epsilon'(\omega) - \epsilon_{\infty} \} \cos \omega t \, d\omega \quad (2.2.3)$$

$$\phi(t) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \epsilon''(\omega) \sin \omega t \, d\omega \quad (2.2.4)$$

である。

誘電体コンデンサに直流電圧 V を印加したときの吸収電流を $i(t)$ とすると $i(t)$ と $\phi(t)$ とはつぎの関係にある。

$$\phi(t) = i(t)/C_0 V \quad (2.2.5)$$

ここに C_0 = 誘電体コンデンサの幾何学的静電容量である。

つぎに複素誘電率の周波数特性をあらわす諸式とそれに対応する余効関数を示す。

(1) Debye の式¹⁵⁾

$$\dot{\epsilon} - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + j\omega\tau_0} \quad (2.2.6)$$

$$\phi(t) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\tau_0} e^{-t/\tau_0} \quad (2.2.7)$$

(2) Cole-Cole の円弧則に対する式^{16), 17)}

$$\dot{\epsilon} - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.2.8)$$

$$\phi(t) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\tau_0} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{s\beta-1}}{\Gamma(s\beta)} \quad (2.2.9)$$

(3) Davidson-Cole のレムニスケート則に対する式^{18), 19)}

$$\dot{\epsilon} - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad (2.2.10)$$

$$\phi(t) = \frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{\tau_0} e^{-t/\tau_0} \frac{\left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{-(1-\beta)}}{\Gamma(\beta)} \quad (2.2.11)$$

以上の諸式において、 $\dot{\epsilon} = \text{複素誘電率} = \epsilon'(\omega) - j\epsilon''(\omega)$,
 $\epsilon_0 = \text{静誘電率}$, $\tau_0 = \text{平均緩和時間}$, $\beta = \text{緩和時間の分布をあらわすパラメータ (0 \sim 1 の値をとる)}$, $\Gamma(s\beta)$, $\Gamma(\beta) = \text{ガンマ関数}$,
 である。(2.2.8) 式～(2.2.11) 式において $\beta=1$ のときは Debye の式に一致する。

才 2.2.2 節 複素誘電率の近似換算方法

吸収電流が広い時間領域にわたって十分正確に求められれば、(2.2.1) 式または (2.2.2) 式によつてそれぞれ誘電率または誘電損率の周波数特性が換算できるわけであるが、 $\phi(t)$ の関数形を決定することが一般には困難なため直接 (2.2.1) 式または (2.2.2) 式を用いる方法は実用性に乏しい。比較的実用性の高い近似換算法としては Whitehead ら、および Hamon の方法がある。

a. Whitehead らの方法²⁰⁾

$\phi(t)$ が数個の指数関数の和で近似できると考え

$$\phi(t) = \beta_1 e^{-\alpha_1 t} + \beta_2 e^{-\alpha_2 t} + \dots \quad (2.2.12)$$

とおくと、近似誘電率 $\epsilon'_{app}(\omega)$ および近似誘電損率 $\epsilon''_{app}(\omega)$ は

それぞれ (2.2.13) 式および (2.2.14) 式で与えられる。

$$\varepsilon'_{app}(\omega) - \varepsilon_{\infty} = \frac{\alpha_1 \beta_1}{\omega^2 + \alpha_1^2} + \frac{\alpha_2 \beta_2}{\omega^2 + \alpha_2^2} + \dots \quad (2.2.13)$$

$$\varepsilon''_{app}(\omega) = \frac{\omega \beta_1}{\omega^2 + \alpha_1^2} + \frac{\omega \beta_2}{\omega^2 + \alpha_2^2} + \dots \quad (2.2.14)$$

ここで $\alpha_1, \alpha_2, \dots$; β_1, β_2, \dots はつぎのようにして図式的に求めることができる。

才 2.2.1 図のように

$\log \phi(t) \sim t$ 曲線上で t の十分大なる任意の点においてこの曲線への接線①を求める。

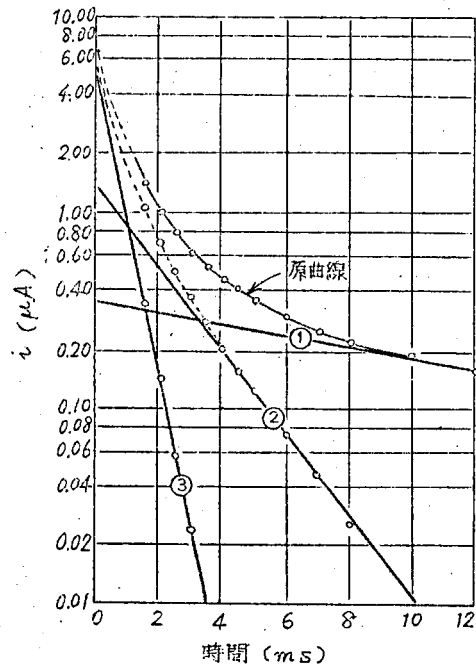
この曲線の勾配から α_1 が、載片から β_1 が求められる。つぎに

$$\log \{ \phi(t) - \beta_1 e^{-\alpha_1 t} \} \sim t$$

曲線を描き、同様の方法で接線②を求め α_2 , β_2 を得る。以下同様に

して $\alpha_3, \alpha_4, \dots$;

β_3, β_4, \dots を求めることができる。多くの場合 (2.2.12) 式 ~ (2.2.14) 式において3項までの和をとれば十分である。



第2.2.1 図 Whitehead の方法の適用例

この方法による場合，吸収電流の観測に必要な時間は少なくとも換算しようとする交流の1周期と同程度である。

b. Hamon の方法²¹⁾

誘電損率のみに関する近似換算方法である。

$$\left. \begin{array}{l} \phi(t) = A t^{-n} \quad (A: \text{定数}) \\ \text{ただし } 0.3 \leq n \leq 1.2 \end{array} \right\} \quad (2.2.15)$$

であれば任意の角周波数 ω における近似誘電損率は

$$t = 0.63/\omega \quad (2.2.16)$$

における $\phi(t)$ の値，すなわち $\phi(0.63/\omega)$ を用い (2.2.17) 式によつて換算することができる。

$$\epsilon''_{app}(\omega) = \phi(0.63/\omega)/\omega \quad (2.2.17)$$

$0.63/\omega \doteq 0.1/f$ であるから (2.2.17) 式は (2.2.17') 式のようにも書くことができる。

$$\epsilon''_{app}(f) = \phi(0.1/f)/2\pi f \quad (2.2.17')$$

(2.2.17) 式または (2.2.17') 式の適用範囲はつぎのとおりである。

(i) n が t の全領域にわたつて一定でなく，0.3～1.2 の範囲内で変化する場合にも適用できる。

(ii) t の全領域における測定結果が得られなくても， $t = 0.3/\omega \sim 3/\omega$ (ω は誘電損率を算出しようとする角周波数) の領域で(i)の条件をみたしていることがわかればよい。

上述の制限内で n が一定の場合は誤差は $\pm 5\%$ 以下， n が変化する場合でも $\pm 15\%$ 以下である。

換算操作の容易な点では，Hamon の方法は Whitehead らの方法より はるかにすぐれているが，誘電率の換算ができないこと，および適用に制限がつけられていることが難点である。実際には n が 1.2 以上になることが非常に多い。

才 2.2.3 節 f_m および $\Delta\epsilon$ 換算方法^{22), 23)}

誘電体の物性論的研究を主とするときは必ずしも複素誘電率の周波数依存性を厳密に知る必要はない。誘電損率が極大になる周波数 f_m と異常分散の前後における誘電率の変化量，すなわち異常分散の大きさ $\Delta\epsilon$ とがわかれば十分なことが多い。以下，このような観点から Hamon の 近似換算方法を検討する。

a. Hamon の換算式の円弧則およびレムニスケート則への適用

1. 円弧則 円弧則に対応する正しい誘電損率を $\epsilon''(\alpha)$ ，(2.2.9) 式に (2.2.17) 式を適用して得られる近似誘電損率を $\epsilon''_{app}(\alpha)$ とすると，それぞれ次式のようになる。

$$\epsilon''(\alpha) = (\epsilon_0 - \epsilon_\infty) \frac{\alpha^\beta \sin(\beta\pi/2)}{1 + 2\alpha^\beta \cos(\beta\pi/2) + \alpha^{2\beta}} \quad (2.2.18)$$

$$\varepsilon''_{app}(x) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{0.63} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^{s+1} \frac{(0.63/x)^{s\beta}}{\Gamma(s\beta)} \quad (2.2.19)$$

ただし $x = \omega \tau_0$ (2.2.20)

(2.2.19) 式を漸近級数であらわすとなつぎのようになる。

$$\varepsilon''_{app}(x) \sim \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{0.63} \sum_{s=1}^{\infty} (-1)^s \frac{(0.63/x)^{-s\beta}}{\Gamma(-s\beta)} \quad (2.2.21)$$

$\beta = 1$, すなわち Debye 形の場合にはつぎのようになる。

$$\varepsilon''(x) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{x}{1+x^2} \quad (2.2.22)$$

$$\varepsilon''_{app}(x) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{x} e^{-0.63/x} \quad (2.2.23)$$

β をパラメータとして $\varepsilon''(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ と $\varepsilon''_{app}(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ とを比較するとオ 2.2.1 表およびオ 2.2.2 図のようになる。オ 2.2.2 図において実線は $\varepsilon''(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$, 破線は $\varepsilon''_{app}(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ である。 $\varepsilon''_{app}(x)$ の計算は $x \geq 0.3$ の範囲は (2.2.19) 式 , $x \leq 0.1$ の範囲は (2.2.21) 式によつた。

これらの結果からつぎのことがわかる。

(i) $\varepsilon''_{app}(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ 曲線の極大の位置は β の増大とともに $\varepsilon''(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ 曲線のそれよりもやゝ低周波側にずれるが、そのずれは実用上問題にならない程度である。

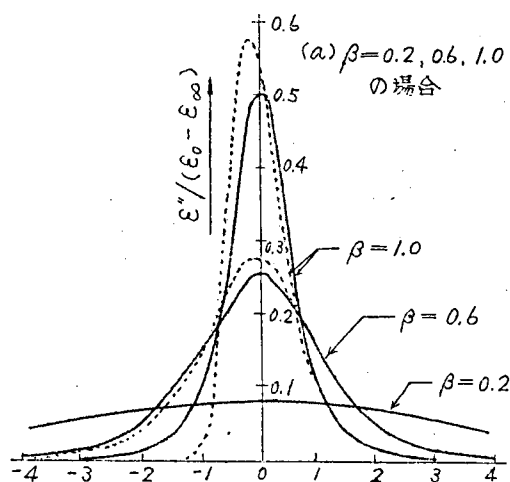
(ii) β の値にかゝらず $x > 1$ の領域では両曲線の一致はよい。

才 2.2.1 表 円弧則の場合の $\varepsilon''_{app}(x) / (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ および

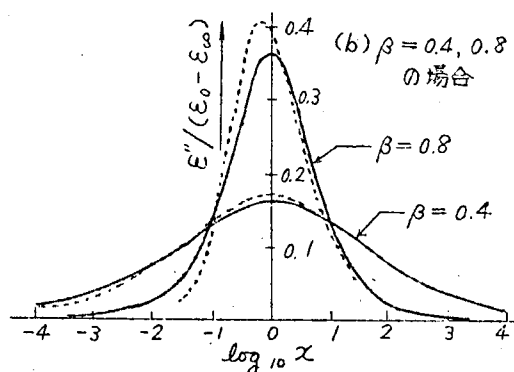
$\varepsilon''_{app}(x) / \varepsilon''(x)$ の計算値

x	$\beta = 0.2$		$\beta = 0.4$		$\beta = 0.6$		$\beta = 0.8$		$\beta = 1.0$	
	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$
	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$
10^{-4}	0.0365	0.99	0.0126	0.89	0.0023	0.71	0.0003	0.42	0.0000	0.00
10^{-3}	0.0502	1.00	0.0306	0.91	0.0091	0.72	0.0016	0.43	0.0000	0.00
10^{-2}	0.0646	1.01	0.0698	0.96	0.0377	0.79	0.0110	0.47	0.0000	0.00
3×10^{-2}	0.0707	1.01	0.0981	0.99	0.0747	0.88	0.0306	0.55	0.0000	0.00
10^{-1}	0.0747	1.00	—	—	—	—	—	—	0.0184	0.19
3×10^{-1}	0.0789	1.01	0.1580	1.04	0.2366	1.09	0.3167	1.20	0.4082	1.48
1	0.0788	0.99	0.1700	1.04	0.2746	1.08	0.4000	1.10	0.5326	1.07
3	0.0796	1.01	0.1600	1.01	0.2307	1.03	0.2712	0.98	0.2702	0.90
10	0.0767	1.02	0.1340	1.03	0.1505	1.01	0.1294	0.96	0.0939	0.95
3×10	0.0721	1.02	0.1043	1.02	0.0897	1.00	0.0584	0.98	0.0326	0.98
10^2	0.0657	1.02	0.0741	1.02	0.0472	1.00	0.0231	0.98	0.0099	0.99
10^3	0.0515	1.02	0.0340	1.01	0.0126	1.00	0.0037	0.99	0.0010	1.00
10^4	0.0377	1.02	0.0144	1.01	0.0032	1.00	0.0006	0.99	0.0001	1.00

(iii) β が大きくなるにつれて、特に $x < 1$ の領域で両曲線の一致の程度は悪くなるが、 β が 0.4 以下であれば両者の差は少なく極大の位置を中心とする広い周波数領域にわたって偏差は 5 % 以内におさまる。



(iv) $\epsilon''_{app}(x)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ 曲線の極大値は常に $\epsilon''(x)/(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)$ のそれよりも大きく、かつ β が大きいほど偏差も大きい。 $\beta = 1$ の場合偏差は約 17 % である。



つぎに上の結果に対して考察を加える。

第 2.2.2 図 $Col_0 \sim Col_6$ の円環列の場合の ϵ'' (実線) と ϵ''_{app} (破線) との比較

(ii) についての考察： (

2.2.9) 式からわかるように領域 $t \ll \tau_0$ においては $\phi(t)$ は近似的に $(t/\tau_0)^{-(1-\beta)}$ に比例する。ここに τ_0 は定数であるから $1-\beta$ は (2.2.15) 式の n に相当する。したがって $0 \leq \beta \leq 0.7$ の場合は Hamon の与えた適用条件に合致する。

$0.7 < \beta \leq 1.0$ の場合も一致がよい理由はつぎのようにして説明できる。

(2.2.15) 式を (2.2.2) 式に代入して

$$\varepsilon''(\omega) = A \omega^{n-1} \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2), \quad 0 < n < 2 \quad (2.2.24)$$

を得る。ここに $\Gamma(1-n)$ はガンマ関数である。任意の角周波数 ω に対して

$$t' = \{ \Gamma(1-n) \cos(n\pi/2) \}^{-1/n} / \omega \quad (2.2.25)$$

なる関係をみたすような時間 t' を考えると

$$\varepsilon''(\omega) = \phi(t') / \omega \quad (2.2.26)$$

となる。したがって吸収電流が t^{-n} に比例する場合の正しい誘電損率 $\varepsilon''(\omega)$ と (2.2.17) 式で与えられる近似値 $\varepsilon''_{app}(\omega)$ との比は

$$\frac{\varepsilon''_{app}(\omega)}{\varepsilon''(\omega)} = \frac{0.63^{-n}}{\Gamma(1-n) \cos(n\pi/2)} \quad (2.2.27)$$

となる。 $0.3 \geq n > 0$, すなわち $0.7 \leq \beta < 1.0$ についてこの比を計算すると表 2.2.2 表のようになり, $\varepsilon''(\omega)$ と $\varepsilon''_{app}(\omega)$ とは約 1% 以下の偏差で一致する。これは Hamon が見落していた点でもある。

(iii) についての考察: $t \gg \tau_0$ の領域では (2.2.9) 式は近似的に $(t/\tau_0)^{-(1+\beta)}$ に比例する。したがってこの場合 $1+\beta$ が n に相当する。 $\beta \leq 0.2$ でなければ Hamon の適用条件に合致しないから, β の値の大きい領域で一致の程度が悪くなるのは当然である。極大付近では $\log \phi(t) \sim \log t$ 曲線の勾配は $1+\beta$ よりも十分小さいので,

才 2.2.2 表 (2.2.27) 式の計算値

($n = 0 \sim 0.3$)

n	$\varepsilon_{app}''(\omega)/\varepsilon''(\omega)$	n	$\varepsilon_{app}''(\omega)/\varepsilon''(\omega)$
0	1.000	0.16	0.990
0.02	0.997	0.18	0.989
0.04	0.996	0.20	0.989
0.06	0.995	0.22	0.991
0.08	0.991	0.24	0.991
0.10	0.990	0.26	0.991
0.12	0.990	0.28	0.992
0.14	0.990	0.30	0.992

$\beta = 0.4$ でも大体 Hamon の適用条件に合致するものと思われる。

ii. レムニスケート則 レムニスケート則に対応する正しい誘電損率
を $\varepsilon''(x)$, (2.2.11) 式に (2.2.17) 式を適用して得られる近似誘
電損率を $\varepsilon_{app}''(x)$ とすると, それぞれ次式のようになる。

$$\varepsilon''(x) = (\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty) \frac{\sin(\beta \tan^{-1} x)}{(1+x^2)^{\beta/2}} \quad (2.2.28)^{18)}$$

$$\varepsilon_{app}''(x) = \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{0.63} e^{-0.63/x} \frac{(0.63/x)^\beta}{\Gamma(\beta)} \quad (2.2.29)$$

β をパラメータとして $\varepsilon''(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ と $\varepsilon_{app}''(x)/$
 $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ とを比較すると才 2.2.3 表および才 2.2.3 図のようになる。

$x < 1$ の領域における両曲線の一致の程度は円弧則の場合よりやや劣るが,

才 2.2.3 表 . レムニスケート則の場合の $\varepsilon''_{app}(x)/(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$.

および $\varepsilon''_{app}(x)/\varepsilon''(x)$ の計算値

x	$\beta = 0.2$		$\beta = 0.4$		$\beta = 0.6$		$\beta = 0.8$	
	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}$	$\frac{\varepsilon''_{app}(x)}{\varepsilon''(x)}$
	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$	$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$	$\varepsilon''(x)$
10^{-4}	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10^{-3}	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10^{-2}	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
3×10^{-2}	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00	0.0000	0.00
10^{-1}	0.0009	0.04	0.0027	0.07	0.0059	0.10	0.0109	0.14
3×10^{-1}	0.0491	0.85	0.1179	1.03	0.2037	1.20	0.3022	1.35
1	0.1679	1.15	0.3168	1.18	0.4303	1.17	0.5018	1.13
3	0.2051	1.04	0.3107	1.03	0.3387	0.99	0.3171	0.95
10	0.1868	1.02	0.2224	1.01	0.1905	0.99	0.1402	0.96
3×10	0.1563	1.02	0.1494	1.01	0.1028	0.99	0.0607	0.98
10^2	0.1247	1.02	0.0937	1.01	0.0507	1.00	0.0235	0.99
10^3	0.0792	1.02	0.0375	1.01	0.0128	1.00	0.0038	0.99
10^4	0.0499	1.02	0.0149	1.01	0.0033	1.01	0.0006	1.00

その他の点については大体同様の結論が得られる。

b. $\Delta\varepsilon$ 換算方法

誘電特性が線形であれば加成性になりたつから，単一緩和系の誘電特性について検討しておけば十分である。この場合

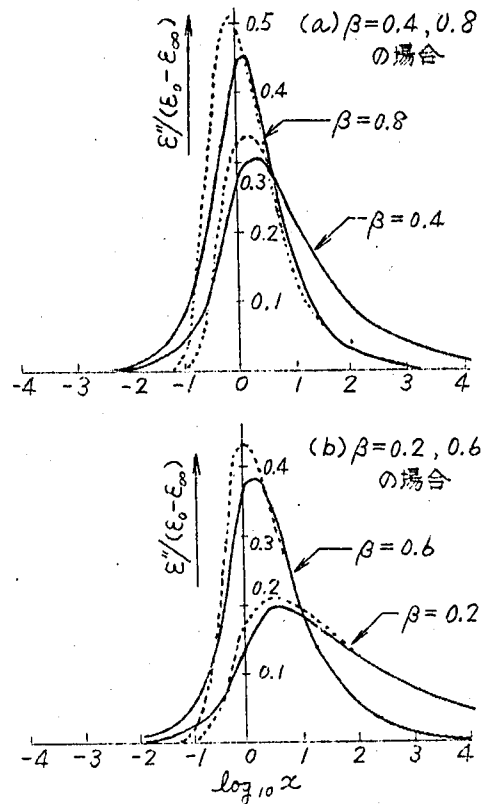
$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_\infty \quad (2.2.30)$$

である。

(2.2.3) 式および (2.4) 式から $\phi(t)$ を消去し，かつ $\varepsilon'(\omega)_{\omega=0} = \varepsilon_0$ とおけば つぎの関係式が得られる。¹⁴⁾

$$\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \varepsilon''(\omega) d \log \omega \quad (2.2.31)$$

すなわち $\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty$ は $\varepsilon''(\omega) \sim \log \omega$ 曲線と $\log \omega$ 軸とで囲まれる面積の $2/\pi$ 倍に等しい。これと類似の方法によつて，Hamon¹⁵⁾ の換算方法を拡張して得られる周波数関数 $\eta(\omega)$ から $(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)$ を求める方法をつぎに示す。



第2.2.3図 レムニスケート則の場合の ε'' (実線) と ε''_{app} (破線) との比較

a を定数, ω を任意の角周波数とし

$$t = a/\omega \quad (2.2.32)$$

における $\phi(t)$ の値, すなわち $\phi(a/\omega)$ を用いて $y(\omega)$ および S をつぎのように定義する。

$$y(\omega) = \phi(a/\omega)/\omega \quad (2.2.33)$$

$$S = \int_{-\infty}^{\infty} y(\omega) d \log \omega \quad (2.2.34)$$

以下このように定義された S の値を計算する。

(2.2.34) 式に (2.2.33) 式を代入し, その結果に (2.2.4) 式を適用すれば

$$S = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\omega}{\omega^2} \int_0^{\infty} \varepsilon''(\mu) \sin(a\mu/\omega) d\mu \quad (2.2.35)$$

となる。 μ は (2.2.4) 式の ω に相当する積分変数である。 $\varepsilon''(\mu)$ は $[0, \infty]$ で連続であるから (2.2.35) 式はつぎのように書き改めることができる。

$$\begin{aligned} S &= \frac{2}{\pi} \lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \varepsilon''(\mu) d\mu \int_{\delta}^{\infty} \frac{\sin(a\mu/\omega)}{\omega^2} d\omega \\ &= \frac{2}{a\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\mu)}{\mu} d\mu - \lim_{\delta \rightarrow 0} \frac{2}{a\pi} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\mu)}{\mu} \cos(a\mu/\delta) d\mu \end{aligned} \quad (2.2.36)$$

(2.2.31) 式からわかるように， $\varepsilon''(\mu)/\mu$ は $[0, \infty]$ で有界・
積分可能であるから Riemann - Lebesgue の補助定理により

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon''(\mu)}{\mu} \cos(a\mu/\delta) d\mu = 0,$$

したがって (2.2.36) 式は右辺が 1 項のみが残る。これに (2.2.31) 式
を代入すると S は結局つぎのようになる。

$$S = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})/a \quad (2.2.37)$$

すなわち (2.2.33) 式によつて吸収電流から計算される $y(\omega)$ を，
 $\log \omega$ 軸に対してプロットして得られる曲線と $\log \omega$ 軸とで囲まれ
る面積の a 倍が $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ に等しい。

特に

$$a = 2/\pi \quad (2.2.38)$$

とおくと (2.2.31) 式と (2.2.37) 式との比較から， S は正しい誘電
損率 $\varepsilon''(\omega)$ と $\log \omega$ 軸との間の面積に等しいことがわかる。また

$$a = 0.63 \quad (2.2.39)$$

とおくと (2.2.23) 式は (2.2.17) 式に一致する。(2.2.28) 式の a
と (2.2.39) 式の a とは偏差約 1% にすぎないから，誘電損率～
 $\log \omega$ 曲線から $\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}$ を算定するに当つて，正しい誘電損率のかわりに
Hamon の近似換算式による誘電損率の周波数特性を用いても，実用上同一
の換算係数で計算を進めてよい。

第 2.3 章 液体絶縁材料の直流電気伝導と 交流電気伝導^{11), 24), 25)}

オ 2.3.1 節 測定の種類および方法

測定に用いた試料の種類および品質の概要をオ 2.3.1 表に示す。電圧印加によつて劣化が進むような低質の試料は除外した。以下に示す測定結果中絶縁油-A または絶縁油-B に添字 1, 2, …… を付したものは, ロットは同じであるが採取時期が異なるものである。不燃油における A, B, …… の区別はロットの相違を示す。試料はいずれも一度濾過してごみを取り除き, オ 1.4.1 節に述べた電極に充填後 1~5 mm Hg の減圧気中で約 5~10 分間脱気してのち測定に供した。

オ 2.3.1 表 試料の種類および品質の概要

試料の種類	品 質
絶縁油-A	JIS C 2320, 1号油相当品
絶縁油-B	やゝ低質絶縁油
不 燃 油	カネクロール #1000* (JIS C 2321, 2号油相当品)
シリコン油**	DC-701, -702, -703, -710, -550, -555
DOP	化学用, 1級品

〔備考〕 * : 鐘淵化学社製

** : Dow Corning 社製

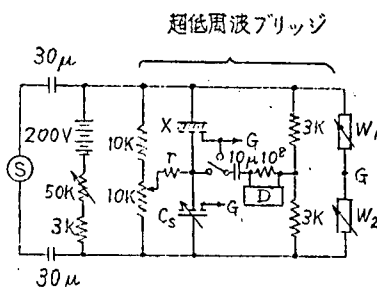
測定はいずれも才1編に述べた装置によつた。

直流特性の測定は0～200 Vの範囲で行ない、常時は対電極側が正極になるように回路の接続を定めた。極性反転には約3/1000秒以内の短時間で切り換えできるスナップスイッチを使用した。

交流特性の測定は0.1～10 c/s, 試料に加わる尖頭電圧10 V以下の範囲で行つた。

直流電圧を印加した状態で交流測定を行う場合は才2.3.1図の接続によつた。測定周波数は3 c/s, プリッジに印加される直流電圧は、ブリッジ比例辺抵抗器の電流容量の関係で最大80 Vであつた。またこの場合の交流電圧は直流電圧にくらべて十分低い値(尖頭電圧5 V以下)に選んだ。

同一試料の測定を電圧をかえて繰返し行う場合には、低電圧側から測定をはじめ、また充電後は十分放電させて先の電圧の影響が残っていないことを確かめてつぎの測定に移ることとした。同一試料について交流と直流の両方の測定をする場合は交流の方を先に行つた。



- S : 発振器 (出力抵抗 5 kΩ)
- D : 平衡検出器
- X : 試料
- C_s : 標準コンデンサ
- W₁, W₂ : ワグナ電位平衡器
- r : 10⁷～10⁹ Ω

第2.3.1図 直流電圧を重ねる場合の交流測定回路の概要

才 2.3.2 節 直流および交流特性

a. 直流コンダクタンスの充電および放電特性

才 2.3.2. 図に電圧をパラメータとする充電特性を，才 2.3.3 図に充電特性の温度変化の 1 例を示す。結果を要約するとつぎのとおりである。

(i) 低電圧領域 (

数ボルト以下) では誘電吸収現象は認められない。この領域ではコンダクタンスは電圧にほとんど無関係である。これを便宜上低電圧直流コンダクタンスとよぶ。この領域の上限は一般に温度が高くなるほど低電圧側に移る。

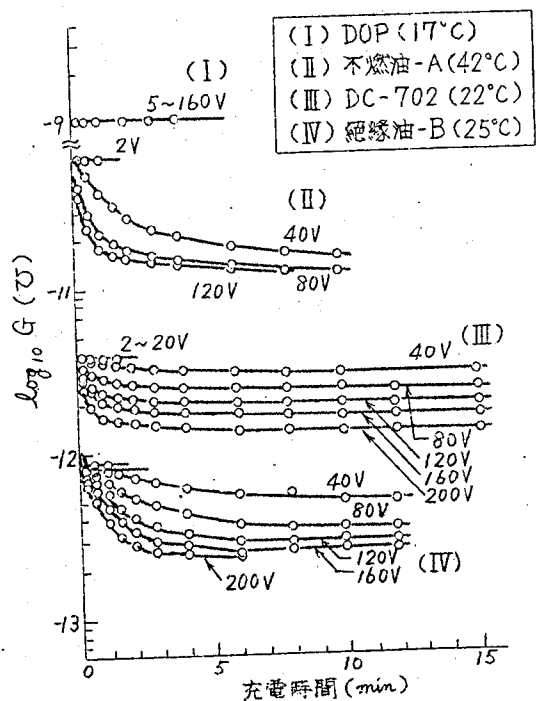
(ii) これより電圧

が高くなると誘電吸収現象が認められるが，

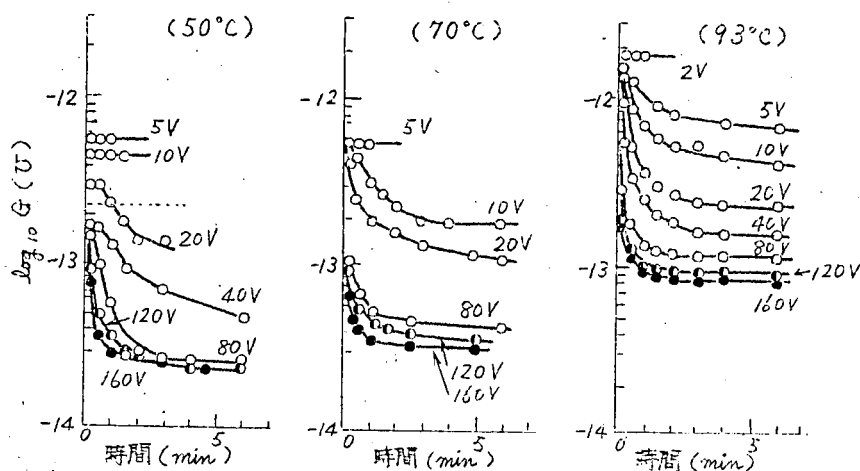
初期におけるコンダクタンスの低下速度は電圧または温度が高いほど大きい。

(iii) 長時間充電後にはコンダクタンスはほぼ一定値に漸近する。漸近値は電圧が高いほど低く，ある電圧以上ではほぼ一定になる。

(iv) DOP のように 比較的高い電圧を印加しても吸収現象を示さないも



第2.3.2 図 各種試料の充電特性



第2.3.3図 絶縁油-A₁の充電特性

のでは電圧依存性はほとんどない。

(V) 吸収電流は著しく非可逆的であつて、放電電流は充電電流よりもはるかに少なくかつ極めて短時間に消滅する。

以上の結果から液体誘電体における非線形誘電吸収現象の様相があきらかになつた。

b. 直流コンダクタンスの回復特性

才 2.3.2 図の各充電特性測定後試料を短絡放電させ、放電途上任意の時間間隔で低電圧直流コンダクタンスを測定した結果を第 2.3.4 図に示す。図中の初期値とは一連の充・放電測定を行う前の低電圧直流コンダクタンス (第 2.3.2 図参照) である。結果を要約するとつぎのとおりである。

(i) 低電圧直流コンダクタンスは放電時間の経過とともに徐々に回復す

る。

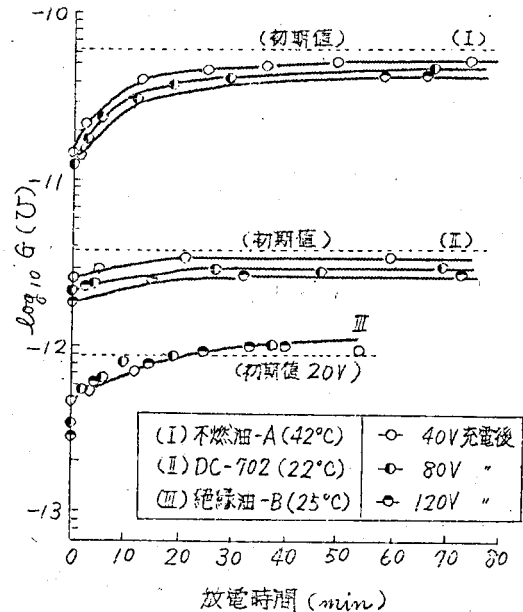
(iii) 充電の繰返しにともなつて回復値はわずかずつ低下する傾向がある(脚注)。初期値に対する低下の割合は、一度でも電圧履歴を受けた試料よりも受けない試料の方が大きい。オ 2. 3. 2 表にこの例を示す。表中の回復値とは一連の充・放電測定終了後約 1 2 時間放電した値である。

c. 極性反転時の直流

コンダクタンスの時間変化

充電電流がほぼ漸近値にまで減少してのち印加電圧の極性を反転すると、オ 2. 3. 5 図に示すように電流は一時増大し、極大値を経てのち再び減少して漸近値に近づく。さらに反転を繰返しても同様の経過をたどる。誘電吸収現象を示さない試料ではこのような現象は起らない。

オ 2. 3. 6 図は各試料について繰返し極性反転を行つて得た結果の 1 例であ

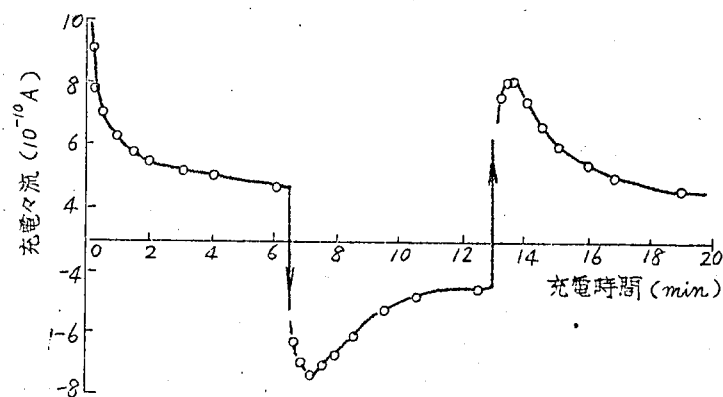


第 2. 3. 4 図 各種試料の回復特性

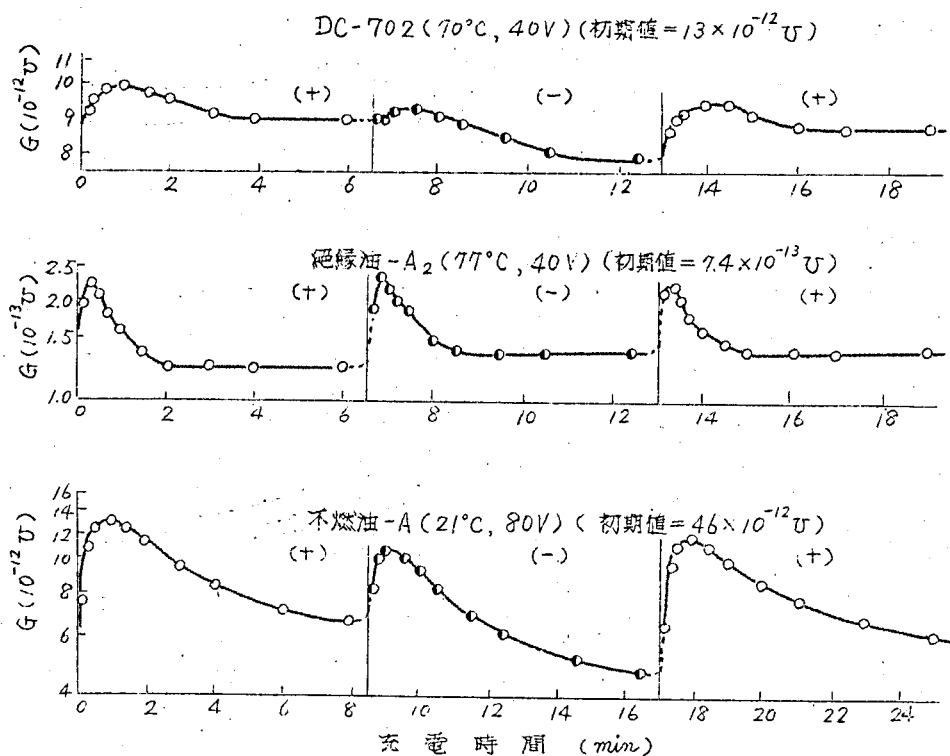
(脚注) 絶縁油-Bは逆に回復値が初期値よりやゝ高くなっているが、これは多くの試料のうち唯一の例外であつた。電圧印加によつて多少劣化が進むためと思われる¹¹⁾。

才 2.3.2 表 低電圧直流コンダクタンスの初期
値と回復値との比較

試 料	電圧履歴 の有無	測定温度 (°C)	初期 値 (10^{-12} U)	回復 値 (10^{-12} U)	低下率 (%)
絶縁油 - A ₁	無	5 0	0.5 5	0.2 2	6 0
	有	9 3	1.8	1.2	3 3
不燃油 - A	無	2 1	4 6	1 8	6 1
	有	4 2	6 0	4 4	2 7
	有	6 0	8 3	5 1	3 8
DC-7 0 2	無	2 2	3.8	2.7	2 9
	有	2 1	2.7	2.3	1 5
	有	4 4	6.7	5.9	1 2



第 2.3.5 図 極性反転時の電流～時間特性
(DC-702, 45°C, 160V)



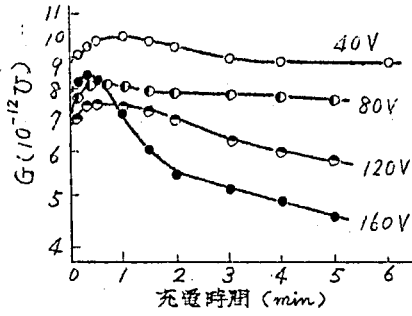
第2.3.6図 各種試料の極性反転特性

る。図中 (+), (-) の符号は対電極の極性である。才 2.3.7 図および才 2.3.8 図はそれぞれ反転曲線の電圧および温度依存性の 1 例, 才 2.3.3 表は反転後極大値に達するまでの時間 t_{max} の測定結果である。

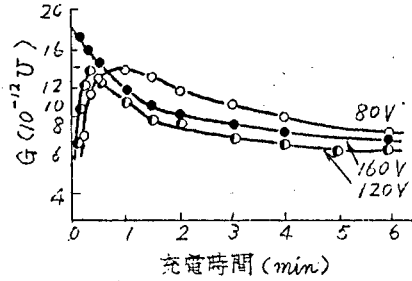
これらの結果からわかることはつぎのとおりである。

(i) 一般に極性によつて反転曲線の形が変わる。同一極性の場合には再現性がよい。DC-702 は極性による曲線の形の差が著しい。これは正負両イオンの性状の相違を意味するものと思われる。

(ii) 極性反転直前のコンダクタンスと反転直後のコンダクタンスとはほぼ一致する。

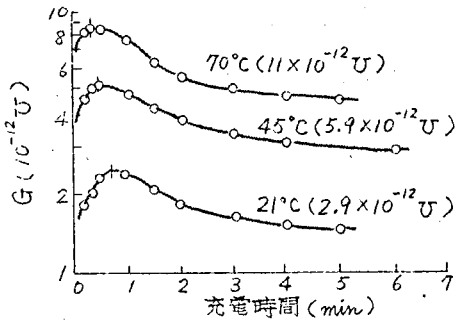


(a) DC-702 (70°C) (初期値 = $13 \times 10^{-12} \text{ U}$)

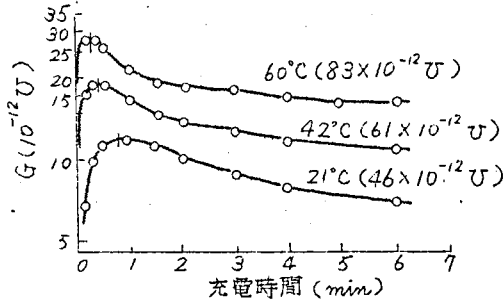


(b) 不燃油-A (21°C) (初期値 = $46 \times 10^{-12} \text{ U}$)

第2.3.7図 極性反転特性と電圧の関係



(a) DC-702 (160V)



(b) 不燃油-A (80V)

第2.3.8図 極性反転特性と温度の関係 (括弧内の数値は各温度における初期値)

才 2.3.3 表 各種試料の t_{max}

試 料	温 度 (°C)	t_{max} (s)			
		40V	80V	120V	160V
絶縁油-A ₂	77	15	8	—	—
絶縁油-B ₁	25	—	70	—	—
	46	—	30	—	10
不燃油-A	21	—	50	20	—
	42	—	25	10	—
	60	40	15	—	—
DC-702	21	—	105	80	45
	45	—	72	42	28
	69	60	(30)	(20)	18

【備考】 () は山の巾が広く極大値が明瞭に決定できなかったもの。

(iii) t_{max} は電圧または温度が高くなると小さくなる。

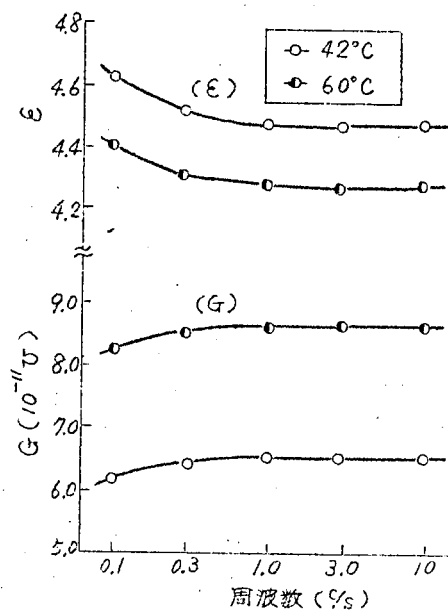
(iv) 極大値は温度とともに高くなる。

(v) 極大値は測定電圧範囲内では常に初期値よりも低い。

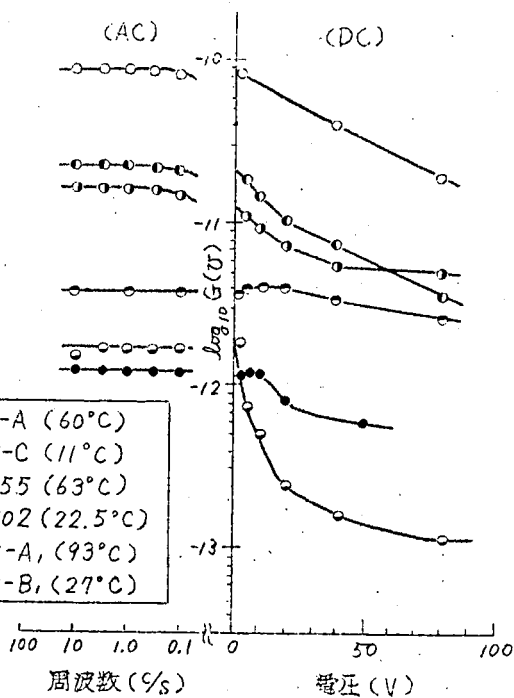
(vi) 長時間充電値が電圧によつて変わるために、極大値と電圧との関係はあきらかでない。しかし電圧がある程度以上高くなれば、極大値は電圧とともに増大する傾向があることがわかる。

d. 交 流 特 性

不燃油では才 2.3.9 図に示すように 1°C/s 以下では、わずかながらコンダクタンスが低下し、誘電率が增大する。その他の試料では測定範囲内では周波数変化はほとんど認められなかった。また測定範囲内では電圧依存性はほと



第2.3.9図 不燃油-Aの交流特性



第2.3.10図 交直流特性の比較

んど認められなかつた。電圧履歴を受けない試料の中には測定中にコンダクタンスが変化するものもあつたが、その変化は直流電圧印加時の変化にくらべれば問題にならない程度である。

才 2. 3. 3. 節 直流コンダクタンスと交流コンダクタンスの比較

交流値を周波数特性として、直流3分値を電圧特性として両者を比較した結果を才 2. 3. 10 図に示す。交流値は、低電圧直流コンダクタンスまたは電圧を零に外挿した点の直流値にほぼ等しい。3分値のかわりに1分値をとつても外挿値はほとんど変わらない。この関係をさらに多くの試料について確認した結果を才 2. 3. 4 表に示す。表中 G_{d0} は充電3分値を $V = 0$ に外挿した直流コンダクタンス、 G_{dl} は低電圧直流コンダクタンス (5 V 以下で測定)、 G_a は交流コンダクタンスである。

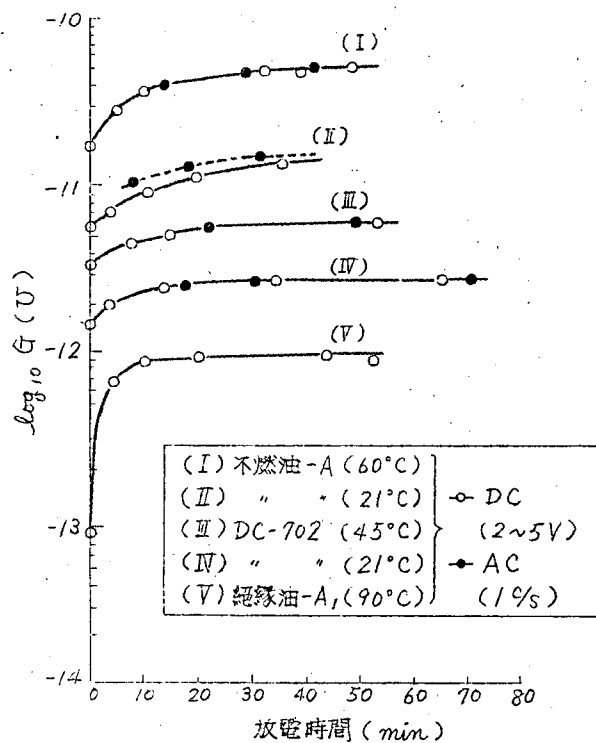
才 2. 3. 11 図は放電回復途上における交流コンダクタンスと低電圧直流コンダクタンスとの比較例である。多くの場合両者の一致はよい。

才 2. 3. 4 節 直流電圧印加時の交流コンダクタンスの時間変化

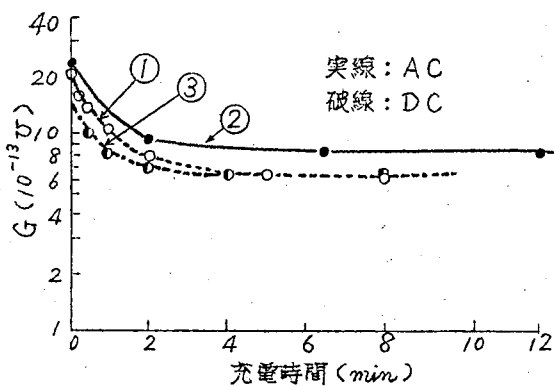
才 2. 3. 12 図の曲線②は直流電圧印加時の交流コンダクタンスの時間変化の1例を示す。曲線①および③は、曲線②との比較のため②の測定の前後に

才2.3.4表 直流コンダクタンスと交流コンダクタンスの比較

試 料		測定温度 (°C)	G_{do} (U)	G_{al} (U)	G_a / G_{do}				
					0.1°C/s	0.3°C/s	1.0°C/s	3.0°C/s	100°C/s
絶縁油	A ₁	93	2.0×10^{-12}	1.9×10^{-12}	0.85	0.85	0.85	0.85	—
	A ₂	77	1.0×10^{-12}	—	0.95	0.95	0.95	0.95	1.1
	B ₁	27	1.2×10^{-12}	1.2×10^{-12}	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
	B ₂	55	9.8×10^{-12}	9.0×10^{-12}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
不燃油	A	24	4.9×10^{-11}	4.6×10^{-11}	1.0	1.1	1.1	1.1	1.1
	〃	42	6.5×10^{-11}	6.1×10^{-11}	0.95	1.0	1.0	1.0	1.0
	〃	60	8.7×10^{-11}	8.3×10^{-11}	0.95	1.0	1.0	1.0	1.0
	B	30	6.6×10^{-11}	6.0×10^{-11}	1.0	1.1	1.1	1.15	1.15
	C	11	2.0×10^{-11}	1.8×10^{-11}	1.0	1.05	1.05	1.1	1.1
	D	77	9.5×10^{-11}	—	0.9	0.9	0.9	0.95	0.95
シリコン油	DC-701	17	4.1×10^{-11}	3.9×10^{-11}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	DC-702	22	3.8×10^{-12}	3.8×10^{-12}	1.0	—	1.0	—	0.95
	DC-703	14	2.9×10^{-12}	2.6×10^{-12}	1.1	1.1	1.1	1.15	1.2
	DC-710	50	1.4×10^{-11}	—	1.1	1.15	1.15	1.2	1.15
	DC-550	15	3.8×10^{-12}	3.8×10^{-12}	1.25	1.3	1.25	1.3	1.45
	DC-555	63	1.3×10^{-11}	—	1.2	1.25	1.25	1.3	1.3
DOP		17	1.1×10^{-9}	1.1×10^{-9}	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0



第2.3.11 図 放電回復時の交直流コンダクタンスの比較



第2.3.12 図 直流電圧印加時の交直流コンダクタンスの時間変化

(絶縁油-A₃, 77°C, 印加直流電圧 20V)

②と同一電圧で測定した直流コンダクタンスの時間変化である。①から②に移る時の放電時間は約20分，②から③に移るときは約10分である。放電時間はこのように比較的短かつたため①および③における充電初期の値には差があるが，長時間充電後の値はほぼ等しい。このように長時間充電値の再現性は一般によく，約10%以下の偏差内で一致するので，充電時の交流コンダクタンスと直流コンダクタンスとの比較ができる。第2.3.5表に長時間充電時の交・直コンダクタンスの比較結果を示す。これらの結果からわかることはつぎのとおりである。

(I) 直流電圧を印加しない場合には交流コンダクタンスは経時変化を示さないが，印加時には変化は著しくその傾向は直流コンダクタンスの変化によく似ている。

第2.3.5表 直流電圧印加時の交直両コンダクタンスの比較

試料	温度 (℃)	印加直 流電圧 (V)	充電時間 (min)	初期コン ダクタ ンス (10 ⁻¹²)	充電時コンダク タンス(10 ⁻¹²)		(2.3.3)式による V_x/V (%)
					交流値	直流値	
不燃油—E	19	40	15	19	5.0	3.1	+38
	46	40	15	70	10	7.2	+28
絶縁油—A ₃	77	20	8	27	0.84	0.61	+28
絶縁油—A ₄	89	30	10	3.3	0.34	0.36	-6

〔備考〕 *：直流電圧印加前 3% で測定した値

(ii) 充電時の交流コンダクタンスは直流コンダクタンスよりもやや高いか、またはほぼ等しい。

才 2. 3. 5 節 誘電吸収現象に対する考察

DOPのように吸収現象をほとんど示さない試料の電気伝導は大部分 Kraus²⁶⁾ が指摘したような一部解離した電解質によるもの(脚注)と考えられる。ここではおもにその他の試料にみられる吸収現象の起因について考察する。

a. 電流減衰機構の分類

一般にイオンに基づく吸収電流の原因としては (i) 電極面における高抵抗層の生成, (ii) 空間電荷効果, (iii) イオン濃度の変化 があげられる。

(i)は電解による高抵抗陽極皮膜の形成やソーダガラスの実験²⁷⁾ などによつて広く知られているが、液体誘電体についてはあまり問題にされていない。

(ii)は結晶誘電体について実験的²⁸⁾ または理論的²⁹⁾ に確認されているが、液体誘電体についても Whitehead-ら³⁰⁾ によつて実証されている。(i)または(ii)によるとする場合は試料内部のイオン濃度は終始一定と考えているので、コンダクタンスの経時変化は全く見かけのものにすぎない。

(iii)は電極界面へのイオンの移動、または電極での放電などによつて、試料内部のイオン濃度が一時的または恒久的に低下する現象である。Gemant¹³⁾

(脚注) 単にイオン伝導といえは通常これをさすことが多い。

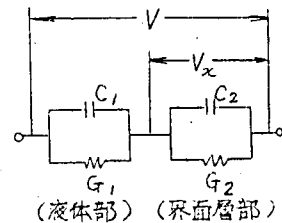
は(Ⅲ)および(Ⅳ)の作用をとともに考慮した理論式を導いたが、実験的には確認していない。

媒体の種類、それに含まれるイオンの性状などによつてこのような導電機構が考えられるが、実用液体絶縁材料における支配的因子について以下に検討する。

b. 直流電圧印加時の交流コンダクタンスに基づく考察

空間電荷または高抵抗層形成の場合、電極間の等価回路は才 2.3.13 図のようにあらわすことができる。

C_1 および G_1 はそれぞれ液体部の静電容量およびコンダクタンス、 C_2 および G_2 はそれぞれ界面層の静電容量およびコンダクタンスである。



第2.3.13図 電極間の等価回路

界面層は電極間隔にくらべて極めて薄く、その抵抗率は液体部よりも十分高いと考えられるから

$$C_1 \ll C_2, \quad C_1^2 G_2 \ll C_2^2 G_1$$

である。

充電によつてこのような界面層が形成されるものと考え、印加直流電圧よりも十分小さい振幅の交流電圧で電極間のコンダクタンス G_a を測定するものとする G_a は次式のようになる。

$$G_a \doteq G_1 \frac{G_2 (G_1 + G_2) + \omega^2 C_2^2}{(G_1 + G_2)^2 + \omega^2 C_2^2} \quad (2.3.1)$$

才 2.3.4 節に示した実験結果を用いてこの関係を検討する。

界面層が正負両電極面に形成すると仮定し、界面層の誘電率を 2 以上、その厚さを約 $1/100$ mm, すなわち電極間隔の約 $1/100$ とすると $C_2 > 2,000$ pF となる。一方才 2.3.5 表の結果では測定周波数が 3 c/s, コンダクタンスの初期値は最大のもので 10^{-10} 以下であるから, $G_1, G_2 < 10^{-10}$ 以下, $\omega C_2 > 4 \times 10^{-8}$ となる。これらの関係を (2.3.1) 式に代入すると

$$G_a \doteq G_1 \quad (2.3.2)$$

となる。

(2.3.2) 式は充電時の交流コンダクタンスが液体部のコンダクタンスに等しいことを意味するから、液体内部の可動イオン濃度を減じることなく界面層を形成するならば、交流コンダクタンスの時間変化は起らず直流コンダクタンスのみが低下するはずである。才 2.3.4 節に示したように実際には交流コンダクタンスは直流コンダクタンスとほぼ同程度低下するから、充電時の直流コンダクタンスの低下は、主として液体部の可動イオン濃度の低下に基づくと考えることができる。放電電流がほとんど認められないのもこのためである。充電後攪拌によつて短期間でコンダクタンスが回復すること、才 2.3.2 節 (b) に示したように、充電時におけるコンダクタンスの低下の大部分は長時間放電後には回復することなどから、可動イオン濃度の減少は恒久的ではなく一時的なものにすぎない。

また、才 2.3.5 表に示したように、充電時の交流コンダクタンスが直流コンダクタンスより幾分高目にあることは、二次的因子として界面層の影響があらわれているものとみられる。

印加直流電圧を V ，電圧印加後の定常状態における界面層部の電位降下を V_x ，電極間の直流コンダクタンスを G_d ，液体部のコンダクタンスを（2.3.2）式により G_a とするとオ2.3.13図の関係から

$$V_x/V = (G_a - G_d)/G_a \quad (2.3.3)$$

を得る。

オ2.3.5表の充電時の交流値および直流値を用いてこの値を計算した結果が同表の最終欄に示されている。正負両電極側に界面層が形成される場合は，これらの値は両層における電位降下の和に等しい。この結果から不燃油や絶縁油-A3ではイオン濃度の低下のほかにあきらかに界面層の影響を含むことがわかる。Whiteheadら³⁰⁾はある種の絶縁油について空間電荷効果を実証しているので，界面層における電位降下は高抵抗層によるものではなくおそらく空間電荷効果によるものであろう。

以上の結果から，直流電圧印加によつて液体部のイオン濃度が低下し，液体内部を去つたイオンは大部分電極界面にとどまつてイオン層を形成すると考えられる。初期のイオン濃度が著しく低ければ，イオン層を形成しても空間電荷効果が検知されない場合も生じる。また実際にはイオンの解離，再結合，イオン層からの拡散，電極面での放電等が若干付随しているであろう。低電圧領域で吸収現象が観測されないこと，長時間充電後の電流が印加電圧に対して飽和特性を示すことなどはこれらの効果によるものと思われる。

c. 極性反転時の直流コンダクタンスの時間変化に基づく考察

上述のような導電機構によつてオ2.3.2節 c.に述べた諸現象が説明できるかどうか検討する。

十分充電したのち極性を反転した場合を考える。初期のイオン濃度が極め

て低く、イオン層による内部電界およびイオン間の相互作用は無視できるものとする。極性反転前には電極にさえぎられて運動を妨げられていたイオンも反転後には反対方向に移動できるから、反転直後の可動イオンの総数は充電前の値にほぼ等しい。

このような状態のもとで、イオンの移動度がイオン層内でも液体部でも同じであれば、反転直後のコンダクタンスは反転直前よりもはるかに高く、時間の経過とともに減少する一方で極大はあらわれない。しかし液体部におけるよりもイオン層における方がはるかに移動度が低いと考えれば電流極大の現象は説明できる。すなわちこのような場合には導電に寄与するイオンは液体部に存在するもののみと考えられるから、反転直後のコンダクタンスは反転直前の値にほぼ等しい。また反転後には、イオン層からの開放に基づく液体中のイオンの増加の割合と、新しいイオン層の形成に基づく液体中のイオンの減少の割合とが等しくなるまでコンダクタンスは増大し、その後減少をはじめることになる。Whitehead³⁰⁾、Gemant³¹⁾は液体中にコロイド状イオンの存在を仮定したが、電流極大の現象はこれを裏付けるものであろう。

いま、液体部におけるイオンの移動度を μ ，印加直流電圧を V ，電極間距離を d ，極性反転後電流が極大になるまでの時間を t_{max} とする。イオン層中におけるイオンの移動度は液体中のそれに比して無視し、さらに極性反転後イオン層から開放される単位時間当りのイオンの数はイオン層に存在するイオンの数にほぼ比例すると仮定すると、 t_{max} は極性反転の初期に液体中に開放されたイオンが反対側の電極に達するまでの時間に近似的に等しい。したがってつぎの関係がなりたつ。

$$t_{max} \doteq d^2/\mu V \quad (2.3.4)$$

温度が高くなるとイオンの移動度は増す。したがって t_{max} は印加電圧または温度が高くなるほど小となることがわかる。このような結果は定性的には才 2.3.2 節 c に示した実験結果と一致する。

d. イオンの移動度

イオン層による内部電界，イオンの解離，再結合，濃度拡散などをすべて無視し，さらに才 2.3.2 節 c に述べたように正負両イオンの性状が一般に異なることを考慮すれば，充電時液体内部のイオン濃度の低下に基づく導電率の時間変化は (2.3.5) 式のようになる。¹¹⁾

$$\sigma = \sigma_{\infty} + \frac{\sigma_0 - \sigma_{\infty}}{\mu_1 + \mu_2} (\mu_1 e^{-\mu_1 V t / d^2} + \mu_2 e^{-\mu_2 V t / d^2}) \quad (2.3.5)$$

ここに σ_0 および σ_{∞} はそれぞれ $t=0$ および $t=\infty$ における導電率， μ_1 および μ_2 はそれぞれ正イオンおよび負イオンの移動度， d は電極間距離， V は印加直流電圧， t は電圧印加後の経過時間である。以下便宜上 $\mu_1 > \mu_2$ と考える。

(2.3.5) 式からつぎの関係が得られる。

$$\frac{d \log (\sigma - \sigma_{\infty})}{dt} = \frac{\mu_1^2 e^{-(\mu_1 - \mu_2) V t / d^2} + \mu_2^2}{\mu_1 e^{-(\mu_1 - \mu_2) V t / d^2} + \mu_2} \cdot \frac{V}{d^2} \quad (2.3.6)$$

t が $d^2/(\mu_1 - \mu_2) V$ にくらべて十分小さいかまたは十分大きい領域では， $\log (\sigma - \sigma_{\infty}) \sim t$ の関係はほぼ直線となる。それぞれの領域における勾配を $\tan \alpha_1$ および $\tan \alpha_2$ とするとこれらの値はつ

ぎのようになる。

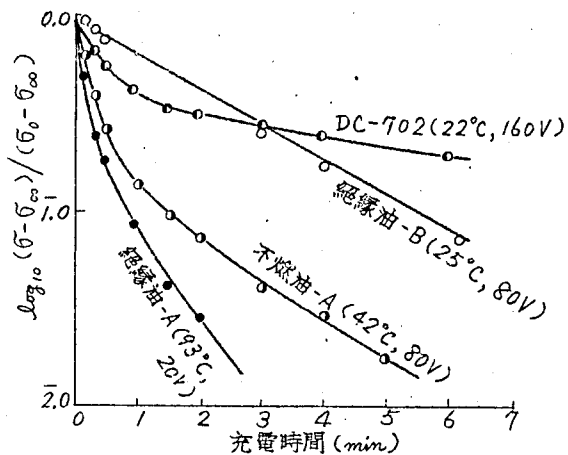
$$\tan \alpha_1 = -\frac{\mu_1^2 + \mu_2^2}{\mu_1 + \mu_2} \cdot \frac{V}{d^2} \doteq -\mu_1 \frac{V}{d^2} \quad (2.3.7)$$

$$\tan \alpha_2 = -\mu_2 \frac{V}{d^2} \quad (2.3.8)$$

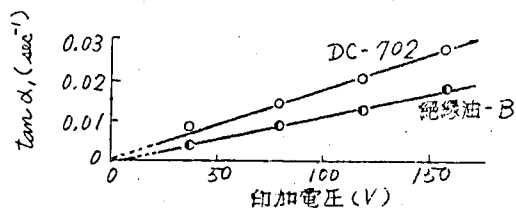
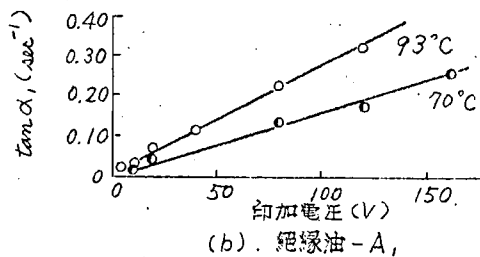
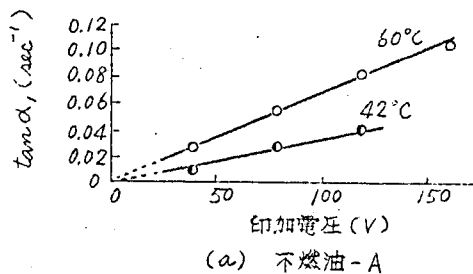
オ 2.3.2 図およびオ 2.3.3 図に示した測定結果を $\log_{10} \{(\sigma - \sigma_\infty) / (\sigma_0 - \sigma_\infty)\} \sim t$ の関係に描き改めたものの一部をオ 2.3.14 図に示す。曲線はいずれも折線で近似でき、定性的に上の結果と一致する。

つぎにこれらの関係が定量的になりたつかどうかを実験結果に基づいて検討する。

各種試料について $\tan \alpha_1$ と V の関係を求めるとオ 2.3.15 図のようになる。ほぼ原点を通る直線となり (2.3.7) 式の関係のみたす。したがって直線の勾配から μ_1 を計算することができる。その値を μ_{charge} としてオ 2.3.6 表に示す。一方極性反転時の t_{max} から (2.3.4) 式によつて計算される μ は、移動度の異なる 2 種のイオンが存在するときは大きい方の μ 、すなわち μ_1 にほぼ等しいと考えられる。オ 2.3.6 表に併記された $\mu_{t_{max}}$ はオ 2.3.3 表の t_{max} から計算した μ の平均値である。 μ_{charge} と $\mu_{t_{max}}$ とはかなりよく一致することがわかる。このような結果は本節 b および c に述べた実験的考察結果の理論的裏付けとなるものであろう。また、Böhm-Wendt, Schweidler³²⁾, Jaffe³³⁾ はヘキサンについて移動度 $5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s.}$ という値を得ているが、上に得た値はいずれもこれより約 1 桁以上小さい。これはコロイド状イオンが液体誘電体の吸収現象に関与するとの推定を支持するもの



第2.3.14図 $\log_{10} (\sigma - \sigma_{\infty}) / (\sigma_0 - \sigma_{\infty}) \sim t$ 曲線の1例



(c) DC-702 (22°C) および 絶縁油-B (25°C)

第2.3.15図 各種試料の $\tan \alpha$ と印加電圧の関係

才 2.3.6 表 各種試料の μ_{charge} と $\mu_{t_{max}}$ の比較

試 料		温 度 (°C)	μ_{charge} ($10^{-5} \frac{cm}{V \cdot s}$)	$\mu_{t_{max}}$ ($10^{-5} \frac{cm}{V \cdot s}$)
絶縁油	A ₁	70	3.7	—
		93	6.1	—
	A ₂	77	2.9*	3.8
	B ₁	25	0.25	0.40
		46	0.72**	1.1
		不燃油-A		21
		42	0.72	1.3
		60	1.5	1.6
DC-702		21~22	0.39	0.26
		45	0.62**	0.42
		69	0.73**	0.90

〔備考〕 *印および**印はそれぞれ40Vおよび80Vにおける $\log(\sigma - \sigma_{\infty}) \sim t$ 曲線の初期勾配から(2.3.7)式によつて直接求められた値

であろう。

t の十分大なる領域では $\sigma - \sigma_{\infty}$ の値は小となるので、 σ_{∞} のわずかな変化に対しても $\log(\sigma - \sigma_{\infty})$ は敏感に変化する。一方長時間充電後も導電率はわずかながら減少し続け σ_{∞} を正確に求めにくい場合が多い。

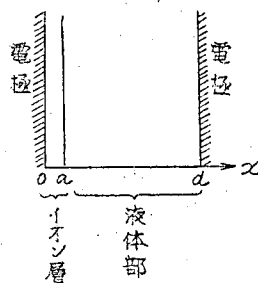
$\tan \alpha_2$ にはこれらによるかなり大きい誤差を含むことが予想されるので、定量的に(2.3.8)式を検討することは困難であつた。

e. イオンの拡散係数

充電時電極界面に形成されたイオン層が放電時には液体中への拡散によって消滅すると考え、コンダクタンスの回復特性からイオンの拡散係数を計算する。

イオン層が片側の電極界面にのみ形成する場合を考える。イオン層の厚さを a 、電極間距離を d として図 2.3.16 のように x 座標をとり、つぎの仮定のもとに一次元の問題として電極間の濃度分布を計算する。

(i) $t=0$ における単位体積当りのイオン数（以下イオン濃度という）は $x=0 \sim a$ では n_a 、 $x=a \sim d$ では n_d 、ただし $n_a > n_d$ である。



第2.3.16図

(ii) イオン間の相互作用は無視する。

(iii) イオンの再結合は起らない。

(iv) 拡散係数の濃度依存性は無視する。

イオンの拡散係数を D 、電極間の任意の位置および任意の時間におけるイオン濃度を n とすると、拡散の方程式、境の条件および初期条件はつぎのようになる。

$$\text{拡散の方程式: } \frac{\partial n}{\partial t} = D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} \quad (2.3.9)$$

$$\text{境の条件: } \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=0} = \left(\frac{\partial n}{\partial x} \right)_{x=d} = 0 \quad (2.3.10)$$

初期条件 : $(n)_{t=0} = n_a$, 領域 $0 \leq x \leq a$

$= n_d$, 領域 $a < x < d$

(2.3.11)

これらの条件のもとに (2.3.9) 式を解くと次式が得られる³⁴⁾。

$$n = n_a \frac{a}{d} + n_d \left(1 - \frac{a}{d}\right) + 2 \sum_{s=1}^{\infty} (n_a - n_d) \frac{\sin(s\pi a/d)}{s\pi} e^{-Ds^2\pi^2 t/d^2} \cos(s\pi x/d)$$

(2.3.12)

つぎに導電率とイオン濃度との関係を求める。この場合つぎの仮定を設ける。

(i) $x = 0 \sim a$ 内ではイオン移動度は 0 , $x = a \sim d$ では一定である。

(ii) イオン分布に基づく内部電界は無視する。

電極間の見かけの導電率を $\bar{\sigma}$, 電流密度を i , イオン電荷を q , 移動度を μ , 外部からの印加電界を E とすると, $\bar{\sigma}$ は次式のようになる。

$$\bar{\sigma} = \frac{i}{E} = q\mu \int_a^d n dx / (d-a) \quad (2.3.13)$$

(2.3.12) 式を代入して (2.3.13) 式を計算すると, 導電率の回復をあらわす式は結局つぎのようになる。

$$\begin{aligned} \sigma'_\infty - \sigma &= (\sigma'_\infty - \sigma'_0) \frac{2d^2}{a(d-a)} \\ &\times \sum_{s=1}^{\infty} \frac{\sin^2(s\pi a/d)}{s^2 \pi^2} e^{-Ds^2 \pi^2 t/d^2} \end{aligned} \quad (2.3.14)$$

ただし σ'_0 および σ'_∞ はそれぞれ $t=0$ および $t=\infty$ における σ の値で、

$$\left. \begin{aligned} \sigma'_0 &= g\mu n_d \\ \sigma'_\infty &= g\mu \left\{ n_a \frac{a}{d} + n_d \left(1 - \frac{a}{d}\right) \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2.3.15)$$

である。

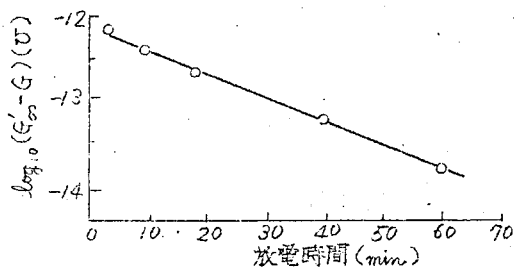
t が十分大であれば (2.3.14) 式は

$$\begin{aligned} \sigma'_\infty - \sigma &= (\sigma'_\infty - \sigma'_0) \frac{2d^2}{a(d-a)} \\ &\times \frac{\sin^2(\pi a/d)}{\pi^2} e^{-D\pi^2 t/d^2} \end{aligned} \quad (2.3.16)$$

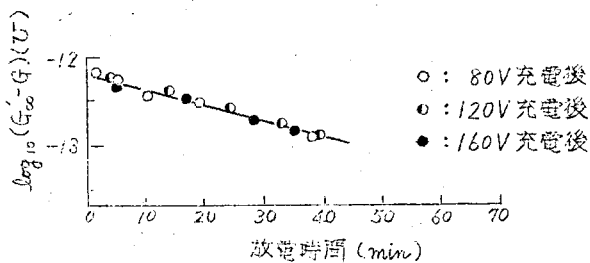
となる。すなわち $\log(\sigma'_\infty - \sigma)$ と t との関係は直線となり、その勾配を $\tan \delta$ とすると、

$$\left. \begin{aligned} \tan \delta &= D\pi^2/d^2 \\ \text{または} \\ D &= d^2 \tan \delta / \pi^2 \end{aligned} \right\} \quad (2.3.17)$$

であるから、 $\tan \delta$ から D が計算できる。

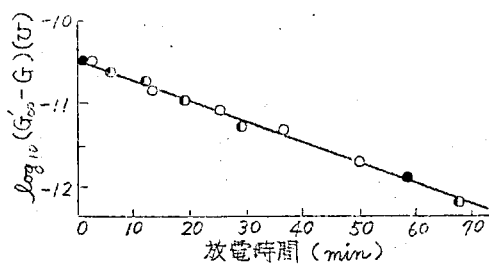


(a) 絶縁油-A₂ (76°C, 80V充電後)

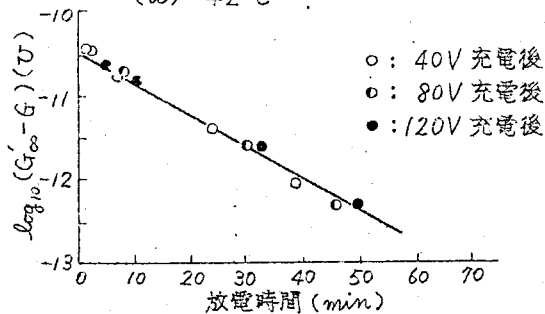


(b) 絶縁油-B₁ (25°C)

第2.3.17図 絶縁油の $\log_{10}(G' - G) \sim t$ 曲線



(a) 42°C



(b) 60°C

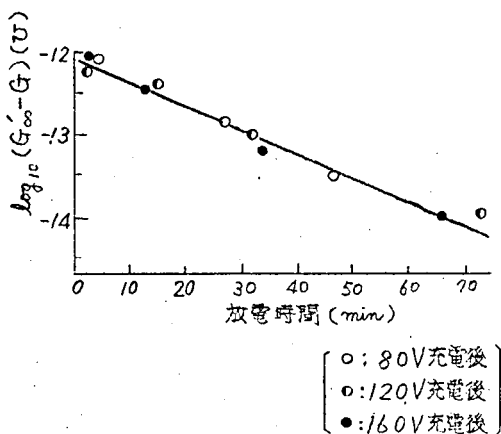
第2.3.18図 不燃油-Aの $\log_{10}(G' - G) \sim t$ 曲線

各種の試料について $\log_{10}(G'_{\infty} - G)$ と t の関係 (G はコンダクタンス) を求めると, 2.3.17 図 ~ オ 2.3.19 図 のようになる。充電時の電圧に無関係に測点はほぼ一

直線上にのる。これから求められる $\tan \delta$ および拡散係数の計算結果をオ 2.3.7 表に示す。

低分子物質の各種溶媒中における拡散係数³⁵⁾ は通常 $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度, やゝ大きい分子でも精々 $10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ であり, 上に得た値はこれらにくらべて少なくとも 1 桁程度小さい。前述

のようにイオンの移動度が小なることとともに, この結果はコロイド状イオンの存在を支持するものと思われる。



第 2.3.19 図 DC-702 の $\log_{10}(G'_{\infty} - G)$ ~ t 曲線 (21°C)

オ 2.3.7 表 各種試料の $\tan \delta$ および D

試 料		温 度 (°C)	$\tan \delta$ ($10^{-4}/\text{s}$)	D ($10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$)
絶縁油	A2	7.6	1.1	6.3
	B1	2.5	7.0	4.0
不燃油 - A		4.2	9.1	5.3
		6.0	1.5	8.6
DC-702		2.1	1.1	6.4

第 2.4 章 固体絶縁材料の直流電気伝導と 交流電気伝導^{36), 37), 38)}

才 2.4.1 節 測定の種類および方法

交流導電率 $\sigma_a(\omega)$ は周波数に無関係の項 σ_{a0} と周波数に依存する項 $\sigma(\omega)$ との和で表わされ、直流導電率 $\sigma_d(t)$ は漏れ電流に対応する項 $\sigma_{d\infty}$ と吸収電流に対応する項 $\sigma(t)$ との和であらわされる。 σ_{a0} と $\sigma_{d\infty}$, $\sigma(\omega)$ と $\sigma(t)$ とのそれぞれの相関性を別々に検討するのに便利のために、多数の固体絶縁材料の中からつぎの分類のいずれかに属するものを選定した。

- ① 超低周波領域で交流コンダクタンスが周波数に無関係に一定になるものの。
- ② (i)超低周波領域を含む広い周波数領域にわたって、誘電率が周波数とともに緩やかに変化するもの、または(ii)超低周波領域で静誘電率が観測できるもの。
- ③ 漏れ電流にくらべて吸収電流が支配的であり、かつそれが長時間持続するもの。

この測定は十分乾燥された試料を対象とするもので、用いた試料の種類および組成の概要を才 2.4.1 表に示す。

超低周波領域の測定は才 1 編に述べた方法によつた。吸収電流の観測時間は約 1000 秒、印加電界の強さは約 500 V/cm 以下であつた。商用周波数以上の測定は変成器ブリッジ⁹⁾によつた。

才 2.4.2 節 交流導電率と直流漏れ導電率

①および②の分類に属する試料の $\sigma_a(\omega)$ と $\sigma_{d\infty}$ との関係を才 2.4.1 図 (a), (b) に示す。 $\sigma_{d\infty}$ はほとんど電圧に依存せず一定である。低周波側で $\sigma_a(\omega)$ が一定値 σ_{a0} に達するものは直接 $\sigma_{d\infty}$ と比較し、一定値に達しないものは才 2.4.3 節に述べる外挿法によつて σ_{a0} を求めこれと $\sigma_{d\infty}$ とを比較する。その結果を才 2.4.2 表に示す。約 10% 以下の偏差で両者は一致する。したがつて σ_{a0} , $\sigma_{d\infty}$ はいわゆるイオン伝導によるものと考えることができる。

才 2.4.3 節 超低周波領域における線形性

a. 交流測定領域における線形性の検討

誘電特性が線形であればつぎの關係を用いて、誘電率の周波数特性から誘電損率が近似的に換算できる³⁹⁾。

(i) 誘電率が周波数とともに緩やかに変化する場合：

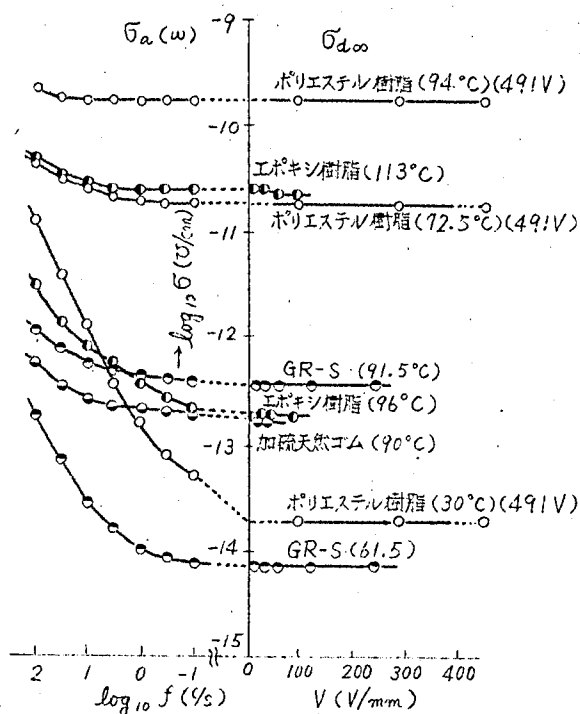
$$\epsilon''(\omega) \doteq -0.68 \frac{\partial \epsilon'(\omega)}{\partial \log_{10} \omega} \quad (2.4.1)$$

才 2.4.1 表 測定に用いた固体絶縁材料

試 料	厚さ (mm)	組 成 ・ 品 質
エポキシ樹脂	1.81	—
架橋ポリエステル樹脂	1.02	ジエチレングリコールおよびマレイン酸からなる不飽和ポリエステルを30重量%のスチレンで架橋させたもの
GR-S	0.65	<div>クライレン NS 100</div> <div>ステアリン酸 1</div> <div>亜鉛華 5</div> <div>マーキャプトベンゾチアゾール 0.5</div> <div>硫 黄 2.5</div>
加硫天然ゴム	0.50	<div>Pale crape 100</div> <div>ステアリン酸 1</div> <div>亜鉛華 5</div> <div>マーキャプトベンゾチアゾール 0.5</div> <div>硫 黄 3</div>
アニリン樹脂	2.49	アニリン 100%
ポリエチレンテレフタレート (PET)	0.50	無定形 (I.C.I. 社製メリネックス)
ポリビニルアセテート (PVAc)	0.90	—
ポリスチレン (PS)	0.20	—
ポリメチルメタクリレート (PMMA)	1.05	—

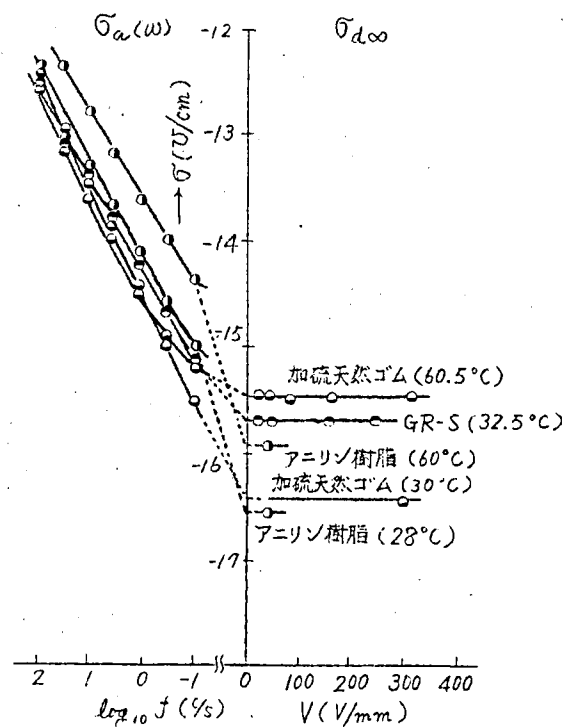
第2.4.1図(a)

$\sigma_a(\omega)$ と $\sigma_{d\infty}$ の実測例(1)



第2.4.1図(b)

$\sigma_a(\omega)$ と $\sigma_{d\infty}$ の実測例(2)



才 2.4.2 表 σ_{ao} と σ_{doo} の比較

試 料	温度 (°C)	σ_{ao} (V/cm)	σ_{doo} (V/cm)
エポキシ樹脂	96*	1.9×10^{-13}	1.9×10^{-13}
	113	2.6×10^{-11}	2.5×10^{-11}
ポリエステル樹脂	30	2.2×10^{-14}	2.0×10^{-14}
	72.5	1.9×10^{-11}	1.9×10^{-11}
	94	1.7×10^{-10}	1.7×10^{-10}
GR-S	61.5*	7.7×10^{-15}	7.0×10^{-15}
	91.5	4.0×10^{-13}	3.7×10^{-13}
加硫天然ゴム	90*	1.8×10^{-13}	1.7×10^{-13}
アニリン樹脂	60*	$< 1.3 \times 10^{-16}$	1.2×10^{-16}

〔備考〕 *印は外挿値

(iii) 一般の場合：

$$\varepsilon''(\gamma) \div \sum_{s=1}^9 A_s \left\{ \varepsilon'(\gamma + 0.5s) - \varepsilon'(\gamma - 0.5s) \right\}$$

ただし

$$\gamma = \log(\omega_m / \omega) \quad , \quad \omega_m = \text{任意に定}$$

めた角周波数

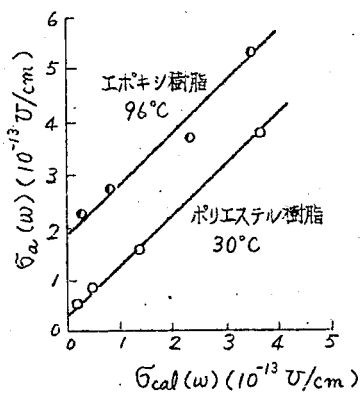
$$A_1 = 0.499, \quad A_2 = 0.124, \quad A_3 = 0.073$$

$$A_4 = 0.043, \quad A_5 = 0.025, \quad A_6 = 0.016$$

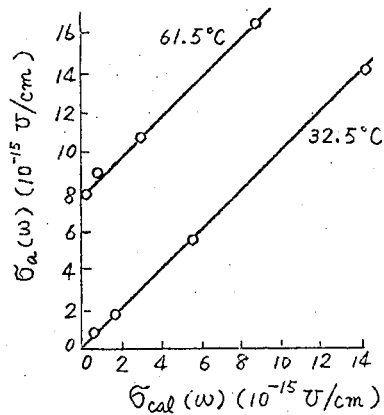
$$A_7 = 0.010, \quad A_8 = 0.006, \quad A_9 = 0.009$$

(2.4.2)

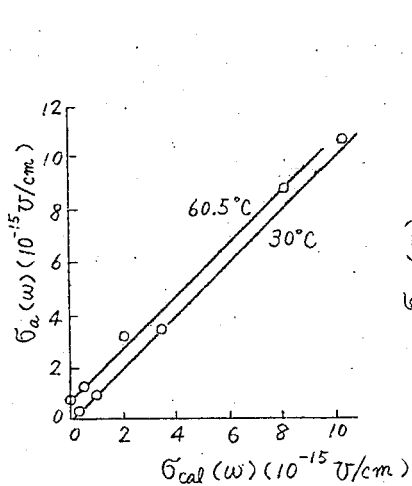
(2.4.1) 式または (2.4.2) 式における $\varepsilon''(\omega)$ と $\sigma(\omega)$ との間



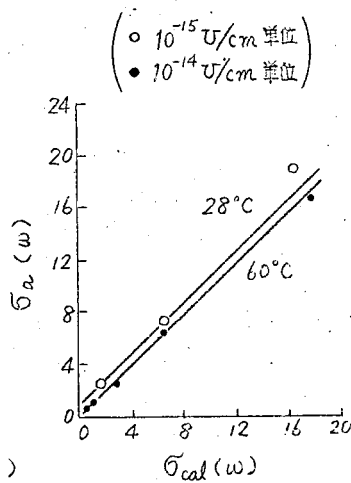
(a) ポリエステル樹脂および
エポキシ樹脂



(b) GR-S

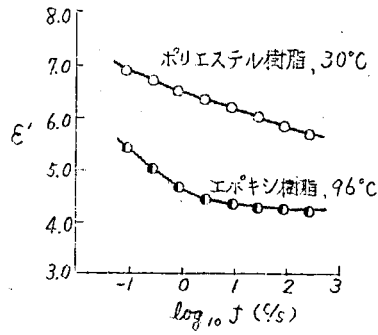


(c) 加硫天然ゴム

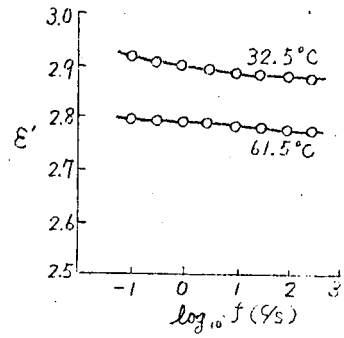


(d) アニリン樹脂

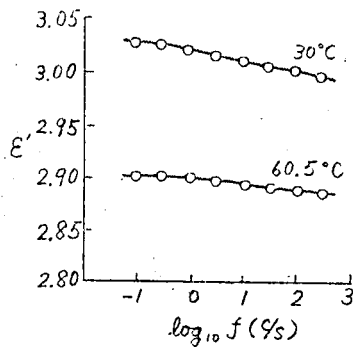
第2.4.3図 $\sigma_a(\omega)$ と $\sigma_{cal}(\omega)$ の関係



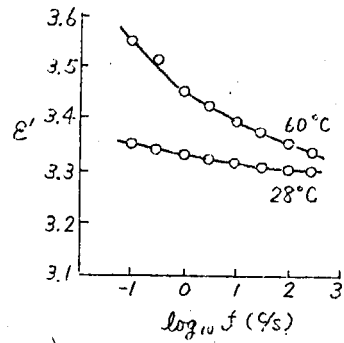
(a) ポリエステル樹脂および
エポキシ樹脂



(b) GR-S



(c) 加硫天然ゴム



(d) アニソール樹脂

第2.4.2図 ϵ' の周波数特性

にはつぎの関係がある。

$$\bar{\sigma}(\omega) = \left\{ \omega \varepsilon''(\omega) / 3.6 \pi \right\} \times 10^{-12} \text{ (U/cm)} \quad (2.4.3)$$

まず⑩(i)に属する試料について線形性を検討する。

各試料の誘電率の周波数変化は才 2.4.2 図(a)~(d)のとおりである。各図から $\partial \varepsilon''(\omega) / \partial \log_{10} \omega$ を求め、(2.4.1) 式および (2.4.3) 式を用いて換算される $\bar{\sigma}(\omega)$ を $\bar{\sigma}_{cal}(\omega)$ とする。これを横軸にとり $\bar{\sigma}_a(\omega)$ の実測値を縦軸にとつて両者の関係を描くと才 2.4.3 図(a)~(d)のようになる。測点は原点に近い方から順に 0.1, 0.3, 1, $^{\circ}\text{C/s}$ における値である。測点がほぼ 4.5°C の直線上にのっていることから、どの試料も線形性をみだすことがわかる(脚注)。また直線の截片は $\bar{\sigma}_{a0}$ に相当する。才 2.4.2 表の外挿値とは、このようにして求められた値である。

ポリエステル樹脂は⑩(ii)に属する唯一の試料で、高温になると著しい異常分散が観測され、低周波数側で誘電率、導電率がともに一定になる。才 2.4.3 表にその 1 例を示す。表中 $\varepsilon''(\omega)$ の値は 0.1°C/s における $\bar{\sigma}_a(\omega)$

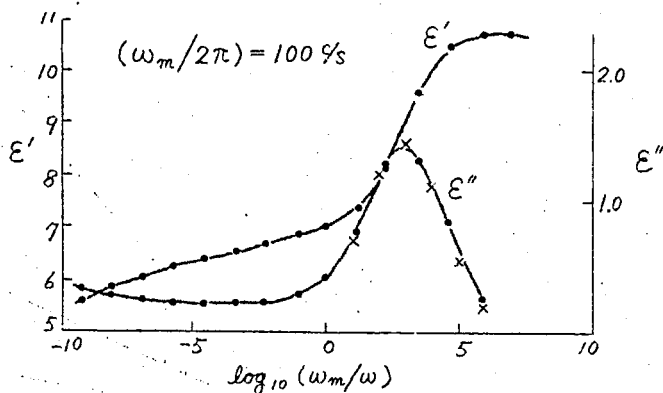
(脚注) (2.4.2) 式は一般の場合に適用できるが、誘電損率を換算しようとする周波数を中心に、前後約 2 桁にわたつて誘電率の周波数特性を知る必要がある。それゆえ、交流測定の限界であるところの 0.1°C/s に至るまでの換算を (2.4.2) 式によつて行うことは通常できない。低周波側で誘電率が一定値(静誘電率)に落付く場合には、この値をより低い周波数にまで使用できるからこの場合に限つて (2.4.2) 式が適用できる。一方 (2.4.1) 式は特殊な場合にしか適用できないが、ほぼ測定限界周波数に至るまで換算が可能である。分類⑩に属する試料を選んだのはこのためである。

才 2.4.3 表 架橋ポリエステル樹脂 (72.5°C) の誘電特性

f $\frac{1}{s}$	ϵ'	σ_a (Ω/cm)	ϵ''
10^{-1}	10.66	1.91×10^{-11}	—
3×10^{-1}	10.66	1.915×10^{-11}	0.259
1	10.45	1.96×10^{-11}	0.854
3	9.64	2.13×10^{-11}	1.32
10	8.17	2.64×10^{-11}	1.30
3×10	7.36	3.19×10^{-11}	0.763
10^2	7.04	4.23×10^{-11}	0.413
3×10^2	6.86	6.66×10^{-11}	0.283
10^3	6.70	1.48×10^{-10}	0.264
3×10^3	6.54	3.76×10^{-10}	0.212
10^4	6.39	1.24×10^{-9}	0.219
3×10^4	6.24	3.97×10^{-9}	0.236
10^5	6.04	1.45×10^{-8}	0.259
3×10^5	5.85	4.67×10^{-8}	0.286
10^6	5.63	1.79×10^{-7}	0.319

の値を σ_{a0} とみなし各周波数における $\sigma_a(\omega)$ の値からこれを差引いて計算したものである。 $0.1 \frac{1}{s}$ における導電率は直流漏れ導電率とほとんど一致する。(才 2.4.1 図(a)参照)

超低周波領域における誘電率の周波数変化は極めて大きい、低周波側で誘電率が一定値に達しているのをこれを静誘電率とみなし、(2.4.2)式を用いて超低周波領域の誘電損率を換算することができる。換算値と実測値と



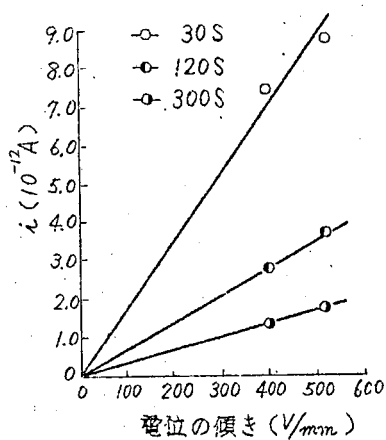
第2.4.4図 架橋ポリエステル樹脂の線形性の検討例

の比較結果を才2.4.4図に示す。実線が実測値，×印が換算値である。両者は極めてよく一致している。このことからポリエステル樹脂の超低周波領域における異常分散も線形性をみたすものであることがわかる。このような異常分散は才3.2章に述べるようにスチレンで架橋した各種の架橋ポリエステル樹脂にみられる特徴的なものであり，一般にも線形性をみたしている⁴⁰⁾。

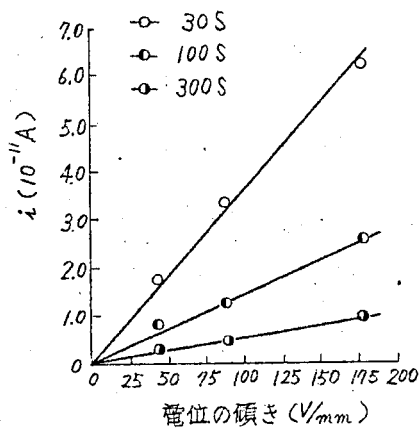
b. 吸収電流測定領域における線形性の検討

吸収電流の可逆性または電圧依存性から直接線形性が検討できる。才2.4.5図は分類◎に属する試料の充電後30秒，100秒（PETのみは120秒）および300秒における吸収電流の電圧変化，才2.4.6図は充電時および放電時における吸収電流である。この結果から吸収電流は可逆的で大体オーム則をみたしていることがわかる。

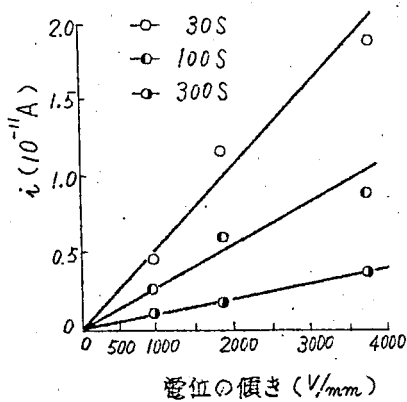
これらの試料について（2.2.17）式によつて換算した誘電損率と交流測



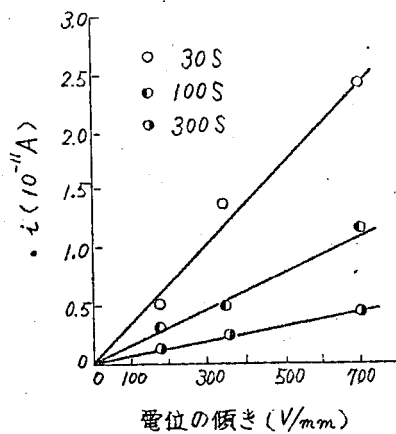
(a) PET (63.5°C)



(b) PVAc (32°C)



(c) PS (85°C)

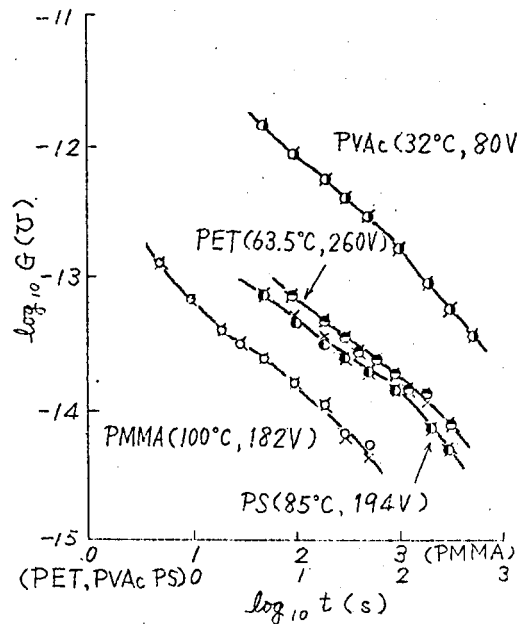


(d) PMMA (100°C)

第2.4.5図 吸収電流の電圧依存性

定による誘電損率とを比較すると才 2.4.7 図のようになる。破線および実線はそれぞれ直流換算値および交流実測値を結ぶ曲線である。両曲線のなめらかなつながりから、両者がよく一致することがわかる。

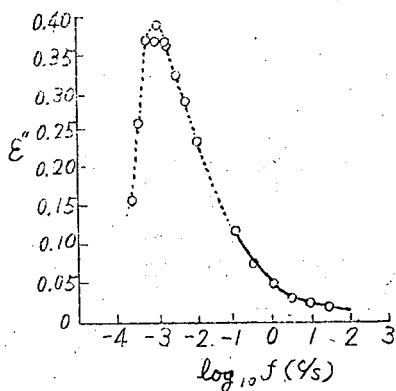
以上才 2.4.2 節および才 2.4.3 節に示した諸結果から、少なくとも上記 9 試料についてはいずれも超低周波領域で線形性をみることがわかる。



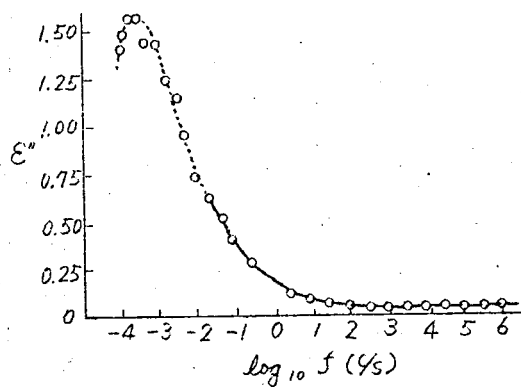
第2.4.6図 吸収電流の充電 (○印) および放電 (×印) 特性

才 2.4.4 節 超低周波領域での線形性に対するなお二三の考察

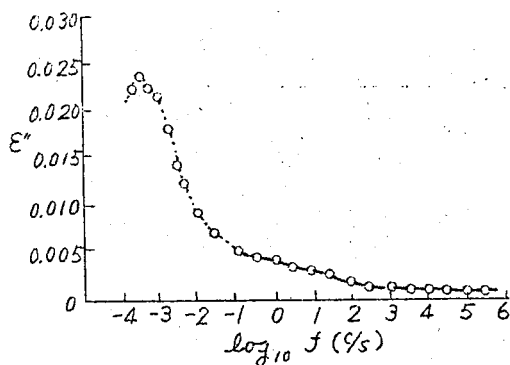
固体誘電体の中でも超低周波領域で線形でないものも少なくない。若しく吸湿した誘電体が非線形特性を示すことは周知のとおりであるが、その他可塑剤を多量に含む塩化ビニル樹脂⁴¹⁾、ソーダガラス⁴²⁾、結晶ハロゲン化アルカリ²⁹⁾などについても超低周波領域で非線形性が認められている。こ



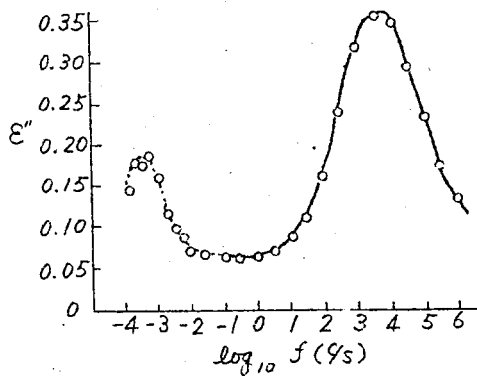
(a) PET (73°C)



(b) PVAc (32°C)



(c) PS (85°C)



(d) PMMA (100°C)

第2.4.7図 交流値と直流換算値との比較

れらはすべて経時的濃度変化または空間電荷層の形成をとまなうイオンまたは荷電粒子の移動に基づくものである。

荷電粒子の濃度変化は才2.3章に示した液体絶縁材料におけると全く同一の機構によるから，吸収現象を支配する緩和時間 τ は(2.4.4)式のように

になる（例えば（2.3.5）式参照）。

$$\tau = d^2 / \mu V \quad (2.4.4)$$

Hippel ら²⁹⁾ はまた結晶ハロゲン化アルカリについて、空間電荷の形成にともなう吸収電流は非可逆的であり、緩和時間 τ は次式のようになることを理論的に導いている。

$$\tau = (\epsilon' d^2 / 2 \rho \mu^2 V)^{1/2} \quad (2.4.5)$$

ここに ρ は空間電荷密度， μ は電子の移動度， ϵ' ， d および V はそれぞれ誘電率，電極間距離および印加直流電圧である。

試料の厚さおよび印加電界の強さのほか，（2.4.4）式においては移動度が，（2.4.5）式においては電荷密度と移動度とが，それぞれ緩和時間を支配する。電気絶縁物として用いられる乾燥状態にある固体誘電体においては，イオンその他の荷電粒子は不純物としてごく微量に存在する程度であるから，これらによる非線形吸収現象が起るとすればおもに移動度が問題となろう。したがって（2.4.4）式の緩和時間で支配される場合のみを考えれば十分である。可塑剤を多量に含む塩化ビニル樹脂の場合，イオンはおもに可塑剤の部分を通つて移動すると考えられるから，液体とほぼ同程度の緩和時間の非線形吸収現象を示すのは当然であろう。

固体絶縁材料中におけるイオンの移動度を一般に求めることは困難であるが，およその目安としてソーダガラスの当量電導度に関する宗像の報告⁴³⁾ に基づいてナトリウムイオンの移動度を計算すると，アルカリを10%程度含む普通のアルカリガラスでは常温で約 $10^{-14} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ となる。固体絶縁材料のイオン濃度がアルカリガラスより著しく低いにもかゝらずアルカリガ

ラスと同程度の導電率（常温で約 $10^{-13} \Omega/\text{cm}$ ）のものもあることを考慮して，固体絶縁材料中でのイオン移動度がガラスの値を最低として，これとオ 2.3.5 節 d で求めた液体絶縁材料における移動度との中間値，すなわち約 $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ までの範囲にあるものと仮定し，通常の測定条件に合致する大体の値として $d \geq 0.2 \text{ nm}$ ， $V/d \leq 500 \text{ V/nm}$ とすると（2.4.4）式から

$$\tau \geq 4 \times 10^4 \text{ s}$$

となる。したがって吸湿した誘電体あるいは導電率の高い成分を含んだ複合誘電体でないかぎり，電圧印加後 1,000 秒程度まではイオンの移動に基づく非線形吸収現象は事実上観測されないであろう。オ 2.4.2 節およびオ 2.4.3 節に示したように，十分乾燥された均質固体絶縁材料が 10^{-4} C/s 以上の周波数領域で線形性をみだしている事実は，このような考察を支持するものであろう。吸収電流観測時間が長くなればイオンの移動による非線形要素が強くなるものと思われる。

例外として，ポリエチレンおよびテフロンについて非可逆吸収電流が観測されているが⁴⁴⁾，この現象は上の考えでは説明できない。これについては今後なお検討の必要があろう。

第 2.5 章 総 括

以上の研究によつて得た成果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 誘電特性が線形の場合，吸収電流から誘電率および誘電損率を求める各種の方法を示し，Hamon の式を Cole-Cole の円弧則および Davidson-Cole のレムニスケート則に対応する吸収電流に適用して得られる近似誘電損率の周波数特性と真の誘電損率の周波数特性とを比較し，両者の共通点および相違点を明確にした。

(2) 吸収電流から $\Delta\epsilon$ を求める一般的方法を導き，それを Hamon の換算方法に適用した結果，近似誘電損率の周波数特性を真の誘電損率の周波数特性のかわりに用いても，事実上同一の換算係数で $\Delta\epsilon$ が算出できることをあきらかにした。

これらの結果から，線形誘電体の f_m および $\Delta\epsilon$ を吸収電流から求める場合には，Hamon の与えた適用条件を排除しても彼の近似式が有効に使用できることがあきらかになつた。（以上 才 2.2 章）

(3) 絶縁油，不燃油，シリコン油および DOP を用いて液体絶縁材料における非線形誘電吸収現象を系統的にあきらかにし，交流コンダクタンスと電圧を零の点に外挿した直流コンダクタンスとがよく一致することを示した。

(4) 直流コンダクタンスと直流電圧印加時の交流コンダクタンスとの比較によつて，液体絶縁材料の非線形吸収現象は電極近傍へのイオンの集積にもなう液体内部の可動イオン濃度の低下に基づくものであり，空間電荷効果は二次的因子として作用することをあきらかにした。

(5) 充電特性および極性反転時の直流コンダクタンスの時間変化から別個

にイオンの移動度を算定し、両者がかなりよく一致することをあきらかにした。各試料について得たイオン移動度は大体 $10^{-5} \sim 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ の範囲にある。

(6) コンダクタンスの回復特性からイオンの拡散係数を算定し、各試料とも $10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$ 程度の値を得た。

(7) 極性反転時の直流コンダクタンスの時間変化、イオン移動度およびイオン拡散係数の算定値から、液体絶縁材料の誘電吸収現象に関与するイオンは Gemant, Whitehead らの指摘したコロイド状イオンであることを確認した。

これらの結果から液体絶縁材料における非線形誘電吸収機構が明確になり、これは固体絶縁材料の超低周波領域における線形性の検討に役立つところとなった。(以上 才 2.3 章)

(8) 十分乾燥した 9 種の固体絶縁材料について、 10^{-4} c/s 以上の超低周波領域で線形性をみたすことを明らかにし、吸収電流からの換算誘電損率と交流での実測誘電損率とがよく一致することを実証した。

(9) 従来の実験結果に基づいて、固体誘電体で非線形吸収現象を示すのはおもにイオンまたは荷電粒子の移動に関連する場合であることを指摘し、周波数の低下とともに非線形要素が強くなること、および電気絶縁物として使用されるような良質かつ均質の固体絶縁材料においては、十分乾燥した状態にある限り 10^{-4} c/s 以上の領域で非線形吸収現象が起りにくいことを、液体および電荷密度の高い固体誘電体における誘電吸収機構から推定した。

これらの結果から、超低周波領域で線形性を示す固体絶縁材料の種類と周波数限界の概要があきらかになった。(以上 才 2.4 章)

以上の研究によつて吸収電流からの誘電特性換算方法およびその適用可能

範囲が明確になった。

96 項欠

第3編 固体高分子絶縁材料の誘電特性

第3.1章 緒 論

第3.1.1節 本編の目的および研究の概要

本編においては、第1編および第2編に示した方法の運用例として、これらと従来の方法とを併用して得た固体高分子絶縁材料の広い周波数領域にわたる誘電特性を示し、超低周波測定が誘電特性の物性論的解析、ひいては材料の開発・利用に欠くことのできないものであることを実証しようとするものである。この研究の対象とする高分子絶縁材料は主として第二次大戦後、電気絶縁材料として特に注目を集めたものである。

この研究の主体を第3.2章～第3.5章に述べる。

第3.2章は架橋ポリエステル樹脂の誘電特性と題するものである。架橋ポリエステル樹脂は無溶剤ワニス、注形樹脂あるいは接着剤として電気機器の絶縁、電子機器用積層材料あるいは配線回路の封入・注形等に広く実用化されている高分子絶縁材料である。この樹脂は、2価のアルコールと不飽和2塩基酸またはその無水物のエステル化によって得られる不飽和ポリエステル、または不飽和酸の一部を飽和2塩基酸でおきかえた不飽和ポリエステルに、ビニル系単量体を適量加えて重合・架橋させた網目構造の複雑な物質であって、これらアルコール類、酸類および架橋剤の種類および配合比によって性質を異にする多種・多様のものが得られる。

この章では、無水マレイン酸とジエチレングリコールからなる不飽和ポリエステルを基準とし、無水マレイン酸の一部を種々の割合でアジピン酸または無水フタル酸でおきかえたものおよびジエチレングリコールの一部をプロ

ピレングリコールでおきかえたものの計7種の不飽和ポリエステルをスチレン単量体で重合・架橋させた試料を用いて、架橋ポリエステル樹脂に共通の誘電特性をあきらかにするとともに、組成および構造と誘電特性との基本的関係について検討する。

架橋ポリエステル樹脂に関するこのような研究は筆者の知る限り従来全く行われていないが、特に、超低周波領域にみられる特徴的な誘電吸収現象と静誘電率とが実測される事実は、従来他の高分子材料においては全く認められなかったものであり、このような現象の発見によって網目構造を有する複雑な樹脂の誘電特性の解析が容易になったことは注目に値するものと思われる。

第3.3章および第3.4章は結晶性高分子絶縁材料の誘電特性に関するものである。結晶性高分子絶縁材料の特徴は非晶性高分子絶縁材料にくらべて耐熱温度が著しく高いことであるが、反面加工・成形時における熱処理条件の製品の性能におよぼす影響は大きい。

第3.3章は結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔I〕。ポリエチレンテレフタレートと題するものである。ポリエチレンテレフタレートは体積抵抗率が高く、常温における誘電率および誘電損率は比較的低く、耐湿性に富み、機械的性質がすぐれ、その耐熱性はE種絶縁に該当することが一般に認められている優秀な高分子絶縁材料であり、シート状絶縁物として広くE種機器の絶縁、コンデンサ用誘電材料として利用されている。

この樹脂においては低温高周波部および高温低周波部でそれぞれ別個の誘電吸収を示すことが認められており、前者についてはReddish⁴⁵⁾の報告があるが、後者の詳細な様相は従来ほとんど知られていない。

この章においては、成形および熱処理条件の異なる5種の試料を用い、主

として高温部吸収の様相を検討した結果について述べる。超低周波測定によって二次転移点を中心とする温度領域で誘電転移現象が認められることを示し、その領域における緩和時間ならびにその分布の温度依存性の特異性について考察し、さらに結晶化度と誘電転移現象との関係等から、高温部吸収の生因について検討を加える。高分子材料における誘電転移現象はこの研究によってはじめて見出されたものである。

第3.4章は結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔II〕、三ふつ化塩化エチレン樹脂と題するものである。三ふつ化塩化エチレン樹脂は耐湿性、耐薬品性がすぐれ、その耐熱性はB種絶縁に該当する上成形が可能であるので、化学工場用配線、真空管等に近接した高温度部の配線、真空管ベース、広範囲の温度ならびに湿度条件のもとで使用されるコンデンサ、コイルの外箱等に利用される。

この樹脂においても2種の誘電吸収が認められるが、この章においては、結晶化度の異なる3種の試料を用いて低温部吸収に関する誘電転移現象と結晶化度との関係を明らかにし、さらに従来ほとんど知られていない高温部吸収の様相を超低周波測定によってあきらかにし、1種の極性基しかもたないにもかかわらず2種の誘電吸収が認められる原因について考察を加える。

第3.5章は高分子絶縁材料の転移現象と誘電特性との関係と題するもので、一次転移と二次転移に分けて述べる。一次転移のうち融点に関するものはすでに知られているので、^{46), 47)} ここでは結晶構造の変化と考えられている四ふつ化エチレン樹脂の室温付近の転移と誘電特性との関係を述べ、線膨脹係数の変化に基づいて考察を加える。二次転移と誘電特性との関係については、それぞれ3種の結晶性および非晶性有極性高分子を用い、この両者の二次転移点付近における誘電特性の温度依存性の相違を明らかにし、その結果に

基ずいて、従来高分子の転移点に対して与えられてきた解釈に誘電的観点から批判を加える。これら転移現象の誘電的研究も超低周波測定の開発に負うところが大きい。

なお、第3.2章以下について述べる前に、それらに共通の事項を第3.1.2節以下にとりまとめて説明しておく。

第3.1.2節 測定範囲および方法

測定の周波数範囲は $10^{-4} \sim 10^6$ c/s であり、 $10^{-4} \sim 3 \times 10^{-2}$ c/s および $0.1 \sim 10$ c/s の範囲の測定にはそれぞれ第1.2章および第1.3章の装置を用いた。 $30 \sim 10^6$ c/s の範囲の測定には変成器ブリッジ⁹⁾を用いた。吸収電流から誘電損率の周波数変化を求める際はすべて(2.2.17)式によった。

測定の温度範囲は試料によって一部異なるが、 $-50 \sim +150^\circ\text{C}$ である。測定の全周波数領域にわたって第1.4章の測定用容器を用い、容器内が所定の温度に達してから試料温度が十分均一になるまで、少なくとも30分以上保ってのち測定した。たゞし四ふつ化エチレン樹脂の場合のみは温度変化を詳細に知る必要から、約 $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ の速さで温度変化させながら測定した。

固体試料はいずれも板状またはシート状のもので、測定前に長時間塩化カルシウムまたは五酸化燐入りのデシケータ中に保って十分乾燥したものであり、また測定中も測定用容器中に五酸化燐を入れて湿気をさけた。試料に貼付した電極は第1.4.1節に述べた銀塗料電極である。

不飽和ポリエステル(液状)の測定には第1.4.1節の電極を用い、第2.3.1節に述べた方法に準じて脱気したものを試料とした。

第 3.1.3 節 高分子材料の誘電特性の解析に必要な諸量

a. 異常分散の大きさ, $\Delta\epsilon$

異常分散域の低周波側および高周波側の誘電率の差を異常分散の大きさとして、 $\Delta\epsilon$ であらわす。単一緩和系においては $\Delta\epsilon$ は $\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ に等しい。

$\epsilon_0 - \epsilon_\infty$ は Onsager - Kirkwood の理論ではつぎの式^(1), 48), 49)で与えられる。

$$\epsilon_0 - \epsilon_\infty = \frac{3\epsilon_0}{2\epsilon_0 + \epsilon_\infty} \left(\frac{\epsilon_\infty + 2}{3} \right)^2 \frac{4\pi n q \mu^2}{3kT} \quad (3.1.1)$$

ここに n = 配向に寄与する単位体積当りの極性基数, μ = 極性基の永久双極子能率, q = 隣接極性基の相互作用によって定まる係数, k = ボルツマン定数, T = 絶対温度である。

この式は有極性液体について導かれたものであるが、類似の関係が固体誘電体に対してなりたつことが Froehlich⁽¹⁾によって示されている。2種以上の緩和系からなる場合には、それぞれを分離したものの異常分散の大きさについて、(3.1.1)式と類似の関係を考えることができる。

$\Delta\epsilon$ はこのように $nq\mu^2$ に比例するから、極性基の凍結、隣接極性基の相互作用の変化などに関連する分子の内部変化を知るのに重要な量である。

第 3.2 章以下の研究においては、 ϵ' と ϵ'' の複素平面上のプロットが Cole-Cole の円弧則¹⁶⁾をみたす場合には円弧の弦として、その他の場合には誘電吸収域を含む広い周波数領域にわたる $\epsilon'' \sim \log f$ 曲線下の面積（以下これを誘電吸収の大きさと呼ぶ）から (2.2.3.1) 式または (2.2.3.7) 式によって、それぞれ $\Delta\epsilon$ を求めた。

b. 平均緩和時間 τ_0 およびその分布

高分子材料においては、緩和時間は平均値 τ_0 のまわりに分布している。

て。を平均緩和時間または単に緩和時間とよぶ。τ₀は極性基の配向に対する粘性的束縛の大小をあらわす量で、ε''が極大になる周波数 f_m から

$$\tau_0 = 1/2\pi f_m$$

として求めることができる。Kauzmann⁵⁰⁾はEyringの速度論を適用して、つぎの関係を得た。

$$\tau_0 = \frac{h}{kT} e^{-\Delta S^*/R} \cdot e^{\Delta H^*/RT} \quad (3.1.2)$$

ここに、h=プランク定数、R=気体定数、ΔH* =緩和過程の活性化熱、ΔS* =活性化エントロピーである。

(3.1.2)式からわかるように、τ₀と温度との関係がわかれば、ΔH*は $\log(\tau_0 kT/h) \sim 1/T$ 直線の勾配から^(脚注)、ΔS*はΔH*の値を用い(3.1.2)式からの計算によって、それぞれ求めることができる。この方法をEyring-Kauzmannの方法とよぶ。

緩和時間の分布は、一般に求めることは困難であるが、Cole-Coleの円弧則¹⁶⁾またはDavidson-Coleのレムニスケート則¹⁸⁾に従う場合にはε'とε''との複素平面上のプロットからβの値として図示的に求めることができる。βは1~0の値で、0に近いほど分布の幅は広い。

(脚注)

τ₀の温度変化に比して h/kT の効果は無視できる程度であるから、 $\log \tau_0 \sim 1/T$ の勾配から ΔH* を求めても結果はほとんど変わらない。

第3.2章 架橋ポリエステル樹脂の誘電特性^{40), 51), 52), 53), 54)}

第3.2.1節 試料^(脚注)

試料はいずれも第3.2.1表の組成，性状をもつ不飽和ポリエステルに，第3.2.2表に示す割合でスチレンを添加し，触媒（メチルエチルケトンパーオキサイド），促進剤（ナフテン酸コバルト）を用いて重合・架橋させた厚さ1mmのものである。測定中の特性変化をさけるために，100℃で2時間，つぎに120℃で3時間，さらに100℃で2時間熱処理をほどこした。

不飽和基と当量のスチレン単量体で重合・架橋させた試料について，極性基および2重結合含有量を示すと第3.2.3表のとおりである。

第3.2.2表および第3.2.3表中 PDM, DM, DMP-2, DMA-2, DMP-4 および DMA-4 は，不飽和基と当量のスチレン単量体で架橋させた試料で，第3.2.1表の記号をそのまま用いた。以下特にことわらない限り，これらの記号は重合・架橋後の試料樹脂をさす。

なお，このほか比較のために，DMA-4におけるアジピン酸のかわりに同じく40モル%量のフタル酸およびコハク酸を配合したDMP-4およびDMS-4についてスチレン量を異にする固化物，DMA-4不飽和ポリエステル（液状）等を用いた。

（脚注） 試料はすべて富士通信機株式会社後藤憲三氏（現在 日本ゼオン株式会社勤務）より提供を受けた。

第3.2.1表 不飽和ポリエステル組成およびその性状

記 号	組 成 (モ ル 比) *					酸 価	粘度(50℃) (ポイズ)	分 子 量 (Rast法)	色 相
	MA	PA	AA	DG	PG				
PDM	10	—	—	5	5	64	2120	680	淡黄色
DM	10	—	—	10	—	37	179	610	"
DMP-2	8	2	—	10	—	47	208	730	"
DMA-2	8	—	2	10	—	42	205	760	淡黄橙色
DMP-4	6	4	—	10	—	62	236	690	淡黄色
DMA-4	6	—	4	10	—	37	47	680	淡橙色

〔備考〕* MA=無水マレイン酸

DG=ジェチレングリコール

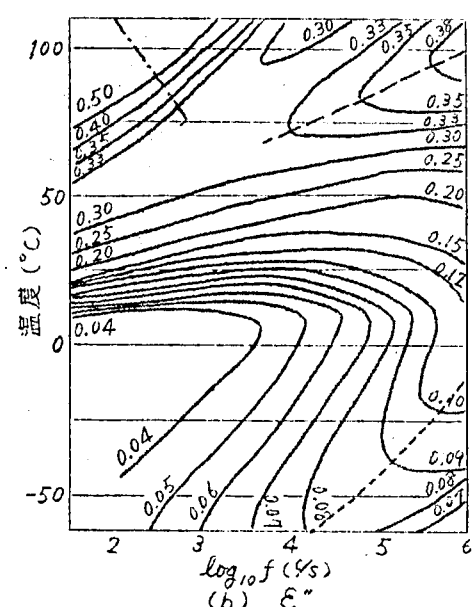
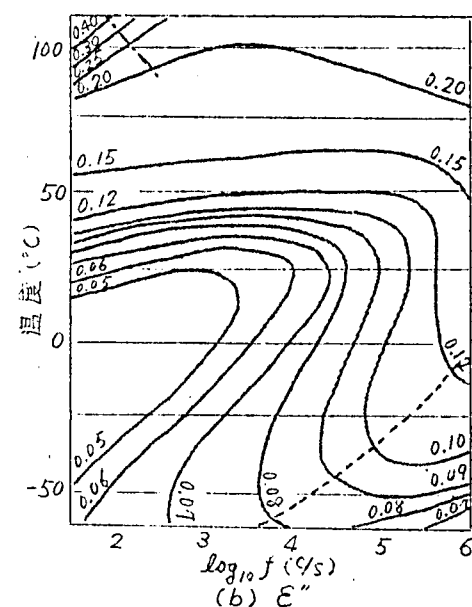
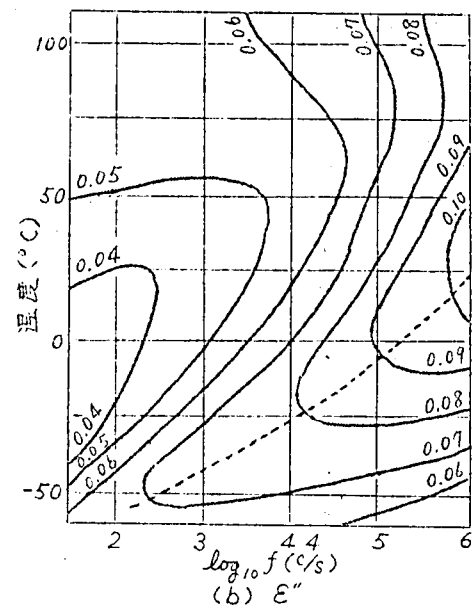
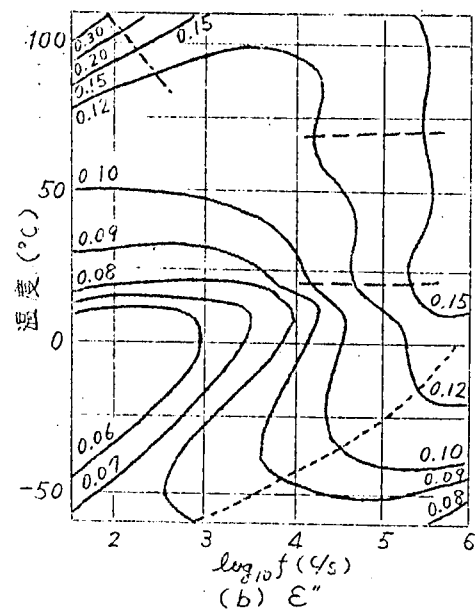
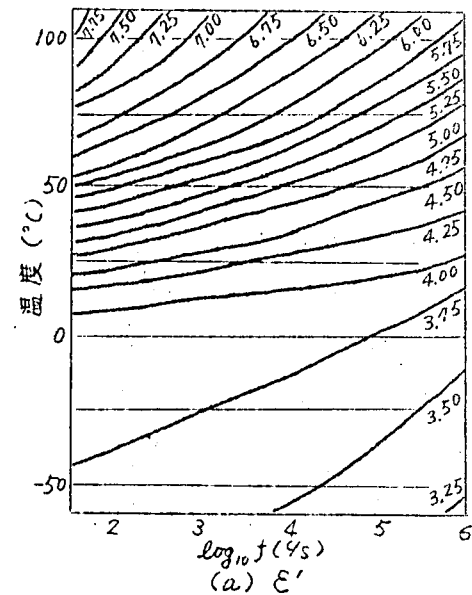
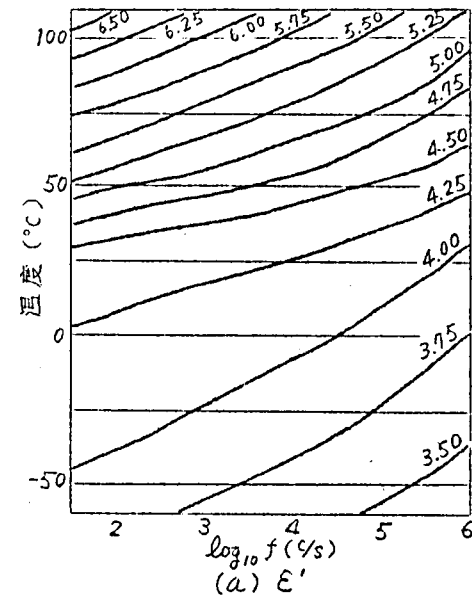
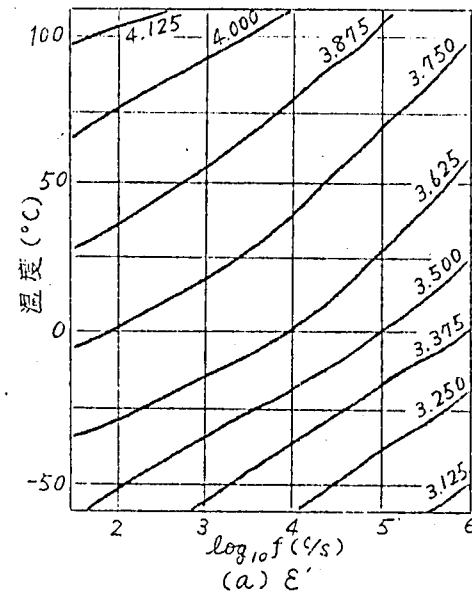
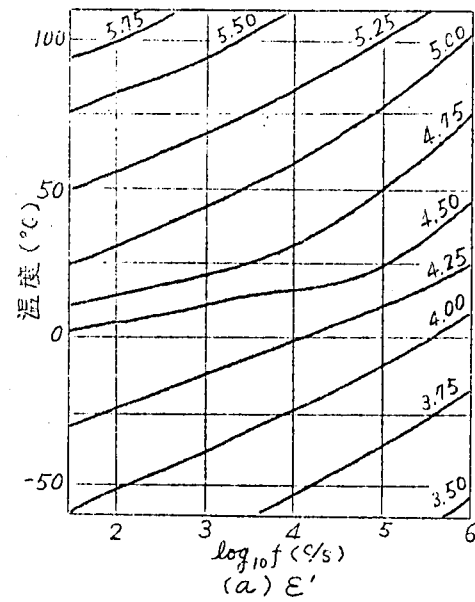
PA=無水フタル酸

PG=プロピレングリコール

AA=アジピン酸

第3.2.2表 ポリエステル樹脂試料のスチレン含有量

試 料	スチレン量(重量%)	不飽和基数とスチレン 単体の比
PDM	37.2	1:1
DM	35.4	1:1
DMP-2	29.4	1:1
DMA-2	29.8	1:1
DMP-4	22.9	1:1
DMA-4-15	15.0	1:0.57
DMA-4-19	19.0	1:0.76
DMA-4	23.6	1:1
DMA-4-30	30.0	1:1.39
DMA-4-40	40.0	1:2.15
DMA-4-50	50.0	1:3.16
DMA-4-60	60.0	1:4.88

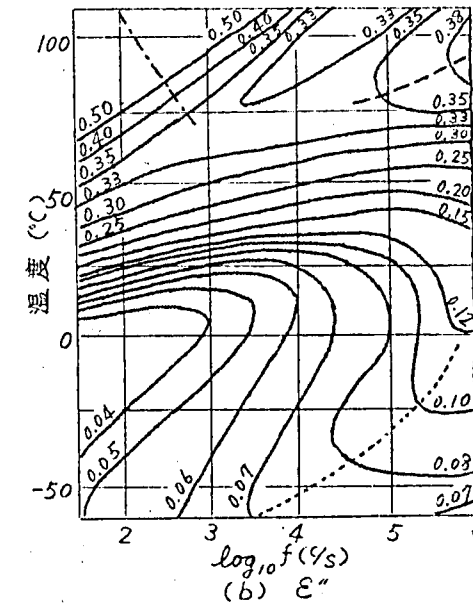
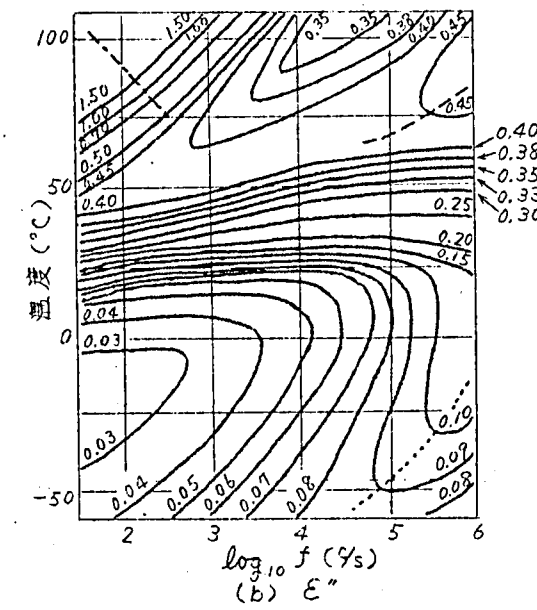
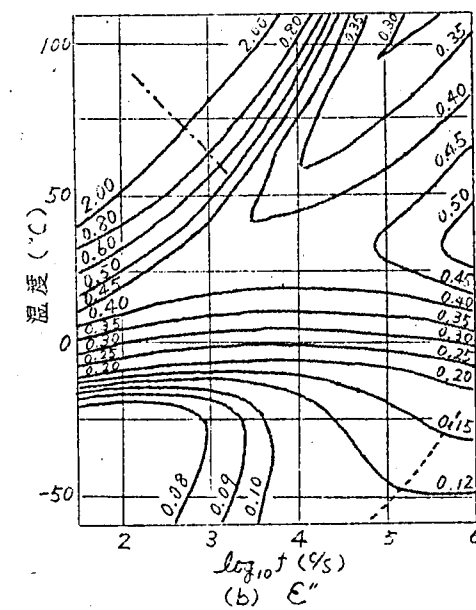
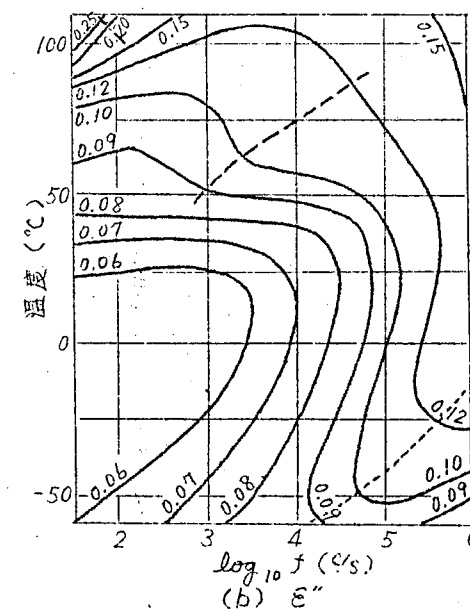
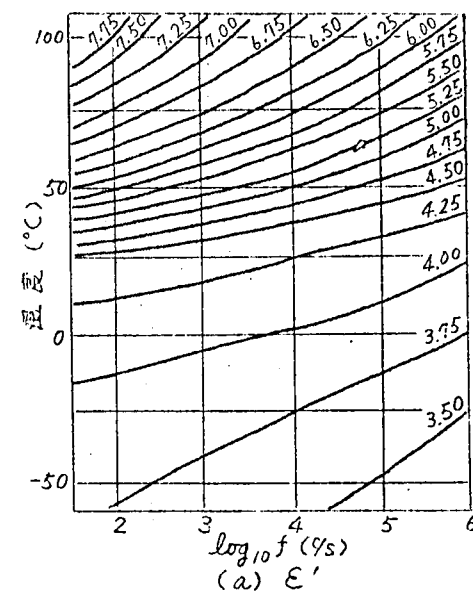
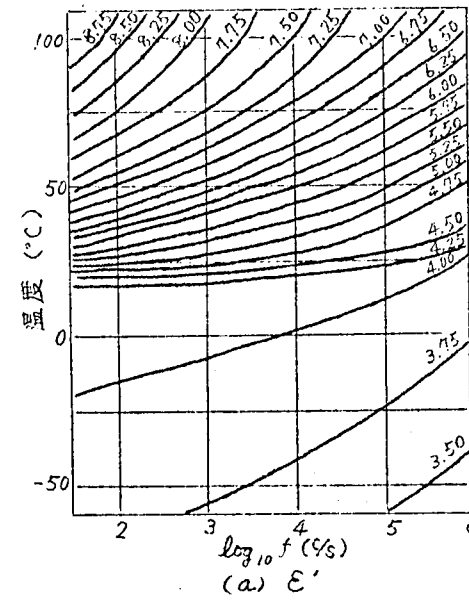
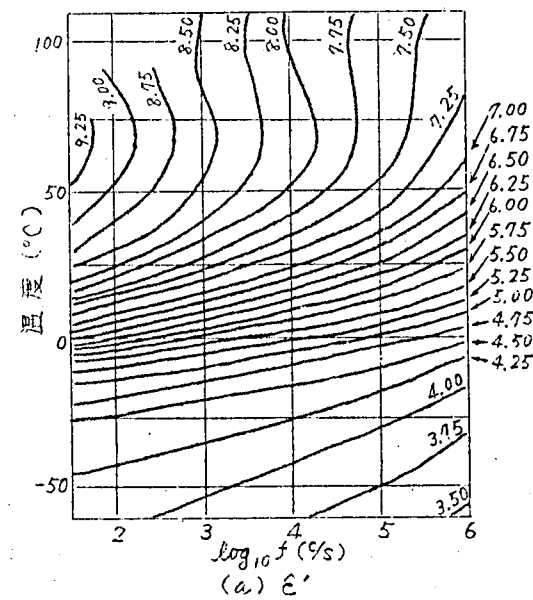
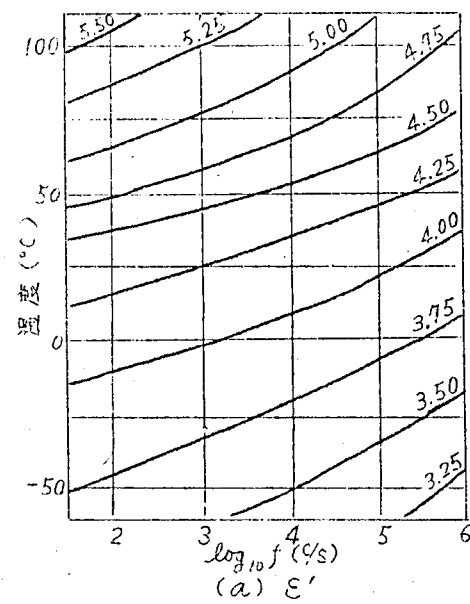


第3.2.1図 DMの誘電特性

第3.2.2図 PDMの誘電特性

第3.2.3図 DMP-2の誘電特性

第3.2.4図 DMP-4の誘電特性

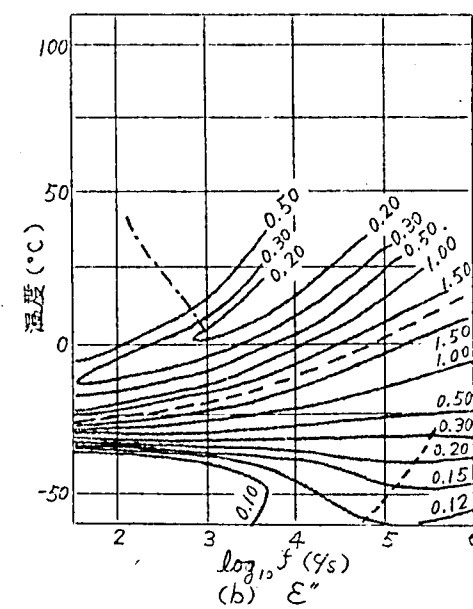
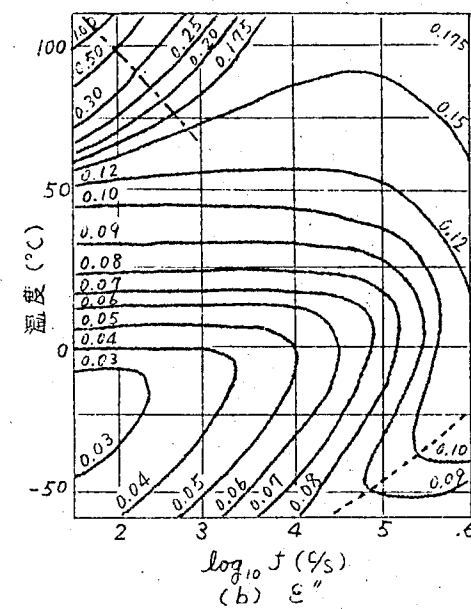
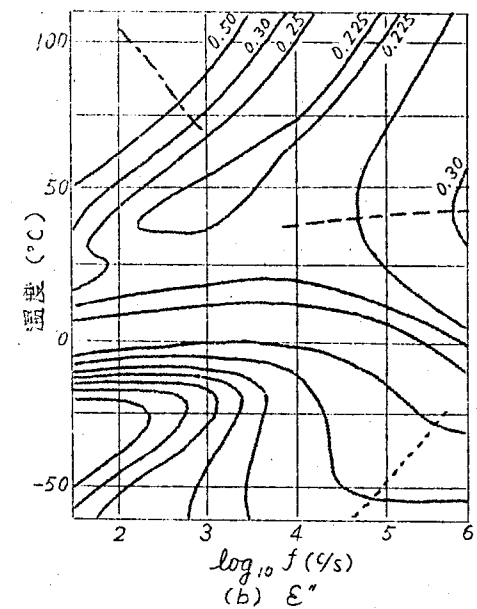
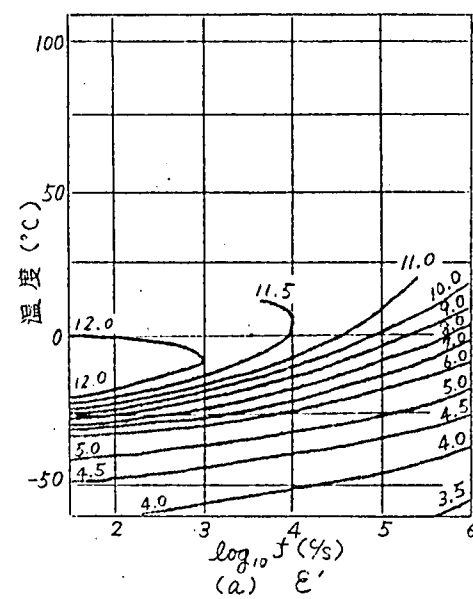
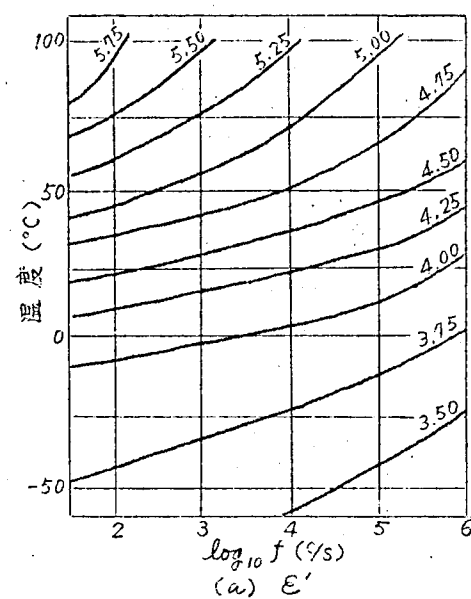
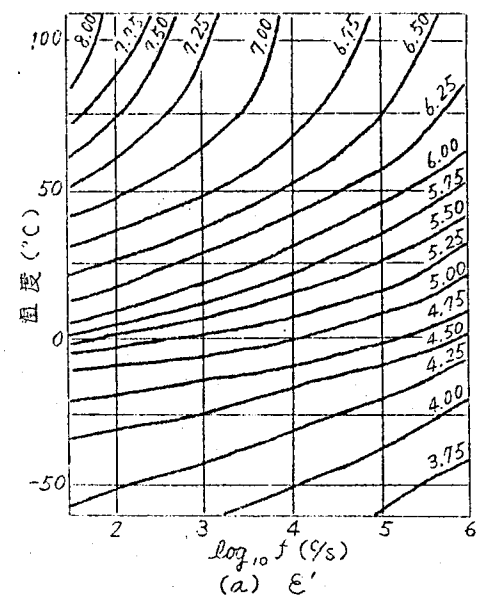


第3.2.5図 DMA-2の誘電特性

第3.2.6図 DMA-4-15の誘電特性

第3.2.7図 DMA-4-19の誘電特性

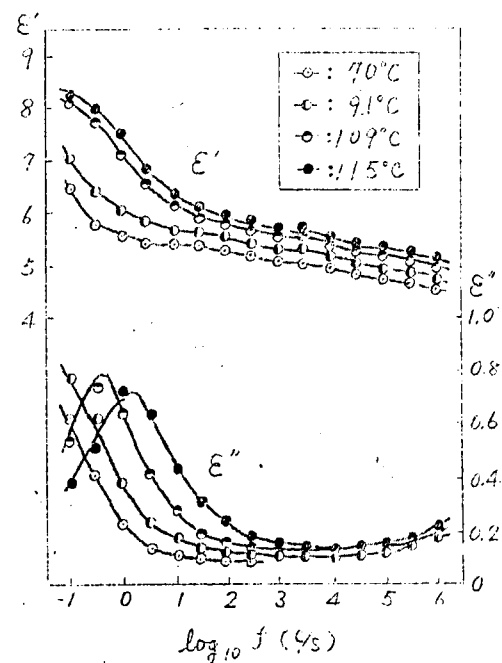
第3.2.8図 DMA-4の誘電特性



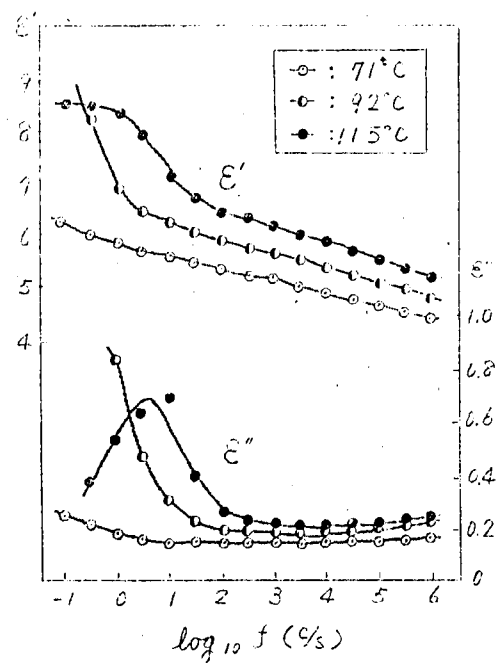
第3.2.9図 DMA-4-30 の誘電特性

第3.2.10図 DMA-4-50 の誘電特性

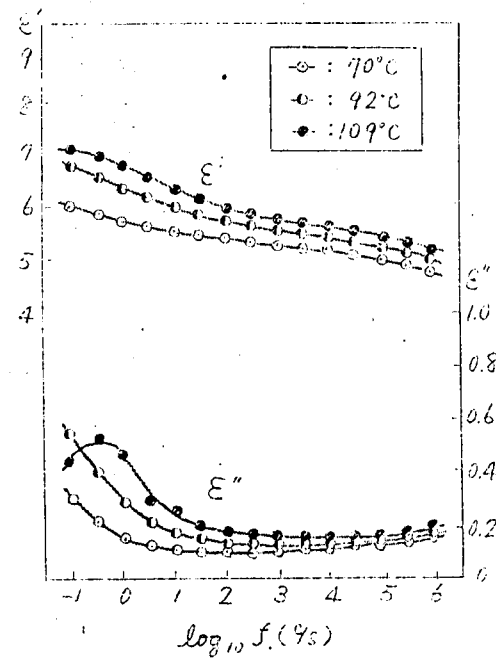
第3.2.11図 DMA-4 不飽和ポリエステル
の誘電特性



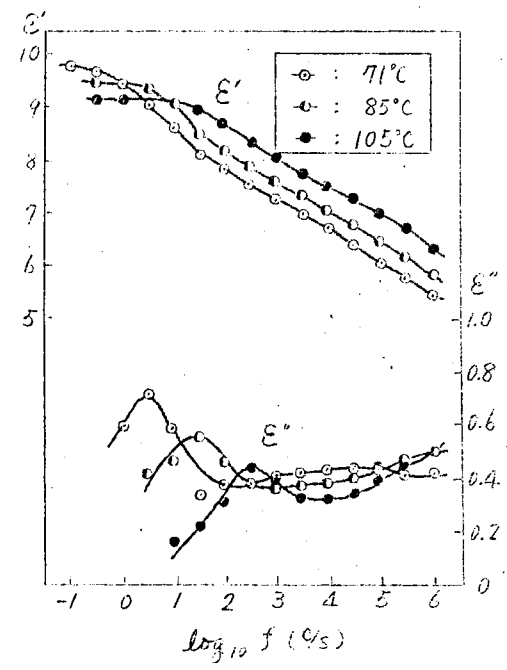
第3.2.12 図 DMの最高温度部吸収



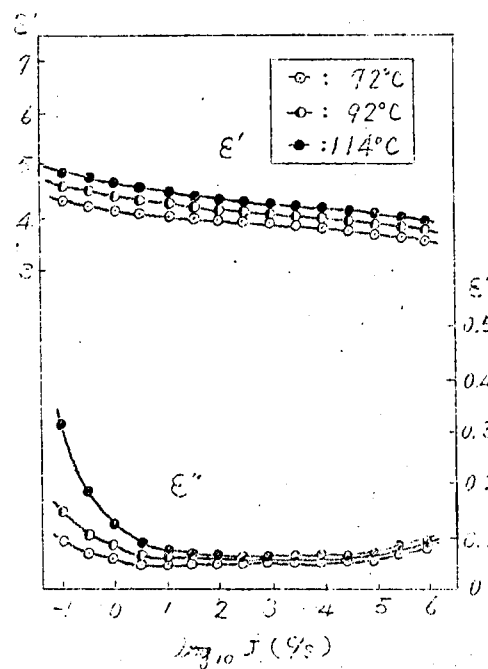
第3.2.14 図 DMP-2の最高温度部吸収



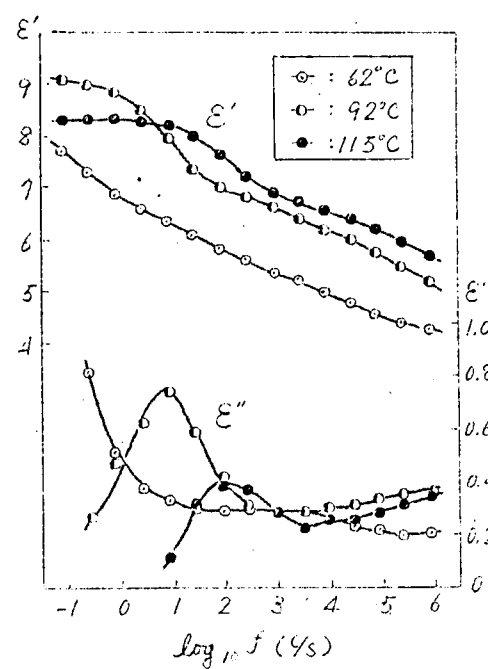
第3.2.16 図 DMA-2の最高温度部吸収



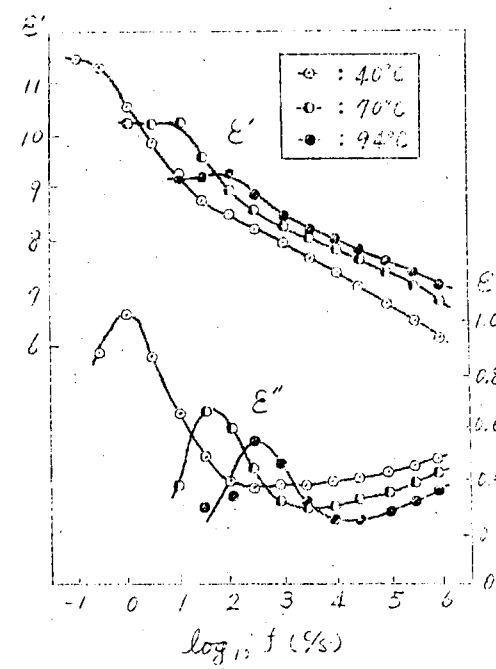
第3.2.18 図 DMA-4-19の最高温度部吸収



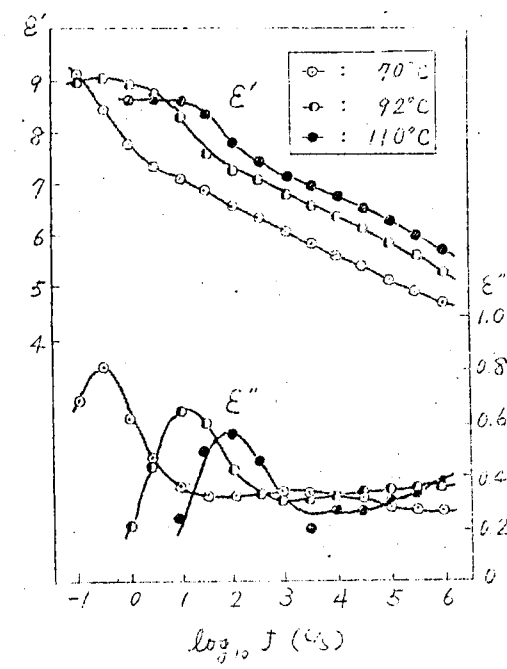
第3.2.13 図 PDMの最高温度部吸収



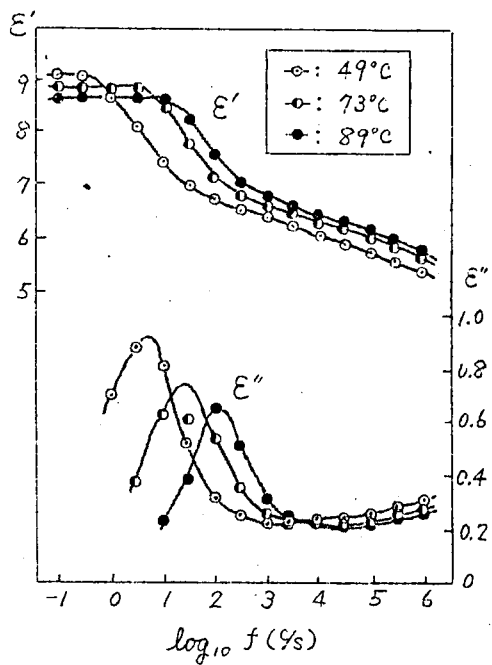
第3.2.15 図 DMP-4の最高温度部吸収



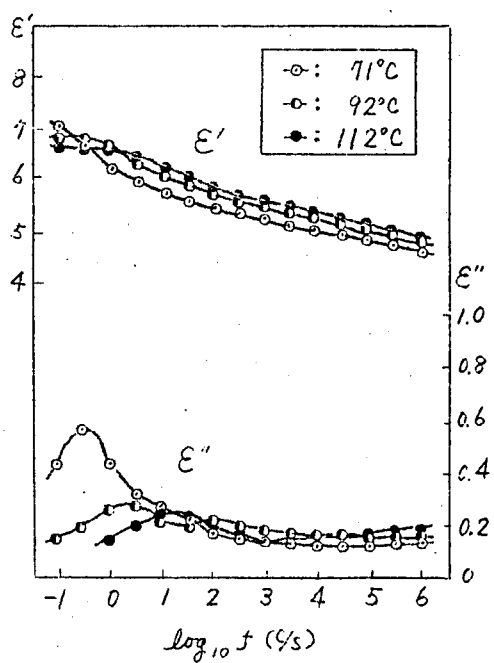
第3.2.17 図 DMA-4-15の最高温度部吸収



第3.2.19 図 DMA-4の最高温度部吸収



第3.2.20図 DMA-4-30の最高温度吸収



第3.2.21図 DMA-4-50の最高温度吸収

110 項欠

第 3. 2. 3 表 各試料の極性基および二重結合含有量

試 料	極 性 基 数 / g		二重結合数/g	二重結合間の 平均主鎖員数 X
	エステル基 [*]	エーテル基		
DM	4.2×10^{21}	2.1×10^{21}	2.1×10^{21}	9
PDM	4.4×10^{21}	1.1×10^{21}	2.2×10^{21}	7.5
DMP-2	4.3×10^{21}	2.15×10^{21}	1.7×10^{21}	12.1
DMP-4	4.45×10^{21}	2.2×10^{21}	1.3×10^{21}	17.8
DMA-2	4.35×10^{21}	2.2×10^{21}	1.7×10^{21}	12.8
DMA-4	4.6×10^{21}	2.3×10^{21}	1.4×10^{21}	19.4

〔備考〕

*この中 1/10 のものは末端の COOH の形であり，一方 1/10 に相当する数の OH 基も存在する。

第 3. 2. 2 節 架橋ポリエステル樹脂に共通の誘電特性

a. 架橋ポリエステル樹脂の一般的誘電特性

温度～周波数面上の等高線図としてあらわした 30 % 以上における誘電率および誘電損率の測定結果を第 3. 2. 1 図～第 3. 2. 1 1 図に示す。各試料を通じて誘電率の変化は比較的単調であるが，誘電損率については，

- (i) -60°C から約 0°C にわたって観測される尾根（点線）
- (ii) 常温から約 100°C の間に観測される尾根（破線）
- (iii) 高温，低周波になるほど急になる斜面（鎖線）

が存在する。最高温部の斜面はいわゆるイオン伝導の影響を強く受けている領域であるが，周波数領域をさらに低周波側に拡張しかつ漏れ電流に相当する部分を差引くと，多くの場合著しい誘電吸収が認められる。また異常分散も顕著であり，分散域以下の十分低い周波数領域では誘電率は一定値（静誘

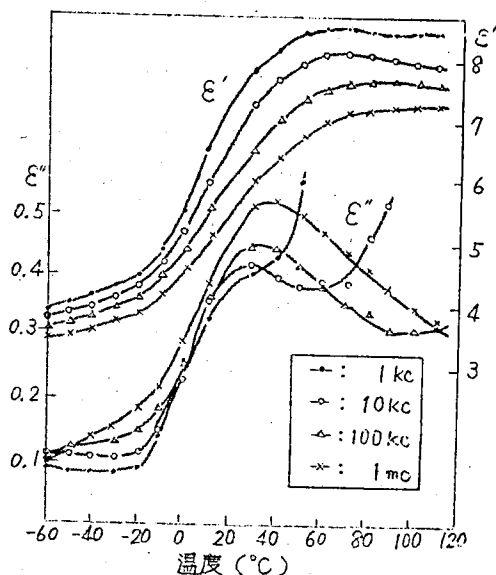
電率)に落付く。その結果を第3.2.12図～第3.2.21図に示す。第3.2.4表に静電率 ϵ_0 および漏れ電流に対応する導電率 $\sigma_{d\infty}$ を示す。 ϵ_0 がこのようにはっきり観測されるのもこの樹脂の特徴であり、このような例は他の高分子材料においては見られない。

第3.2.4表 ϵ_0 および $\sigma_{d\infty}$

試料	温度 (°C)	ϵ_0	$\sigma_{d\infty}$ (U/cm)
DM	109	—	7.3×10^{-12}
	115	—	1.0×10^{-11}
DMP-2	92	—	2.4×10^{-12}
	115	8.51	2.9×10^{-11}
DMP-4	92	(9.20)	4.1×10^{-11}
	115	8.38	4.4×10^{-10}
DMA-2	109	—	7.4×10^{-12}
DMA-4-15	40	11.50	1.6×10^{-11}
	70	10.30	1.7×10^{-10}
	94	9.22	1.4×10^{-9}
DMA-4-19	71	9.80	1.9×10^{-11}
	85	9.46	7.4×10^{-11}
	105	9.08	5.2×10^{-10}
DMA-4	70	—	2.2×10^{-12}
	92	9.03	4.4×10^{-11}
	110	8.64	2.4×10^{-10}
DMA-4-30	31	—	8.6×10^{-13}
	49	9.08	8.6×10^{-12}
	73	8.82	6.8×10^{-11}
	89	8.66	1.9×10^{-10}
DMA-4-50	71	—	7.3×10^{-13}
	92	6.82	5.8×10^{-12}
	112	6.58	2.6×10^{-11}

これらの諸結果から、架橋ポリエステル樹脂の誘電特性はいわゆるイオン伝導のほかに、少なくとも3種の緩和系に支配されることがわかる。以下便宜上等高線図における低温側の尾根および高温側の尾根に相当する誘電吸収をそれぞれ低温部吸収および高温部吸収とよび最高温・低周波側の吸収を最高温部吸収とよぶ。DMA-4 不飽和ポリエステルには最高温部吸収はない。

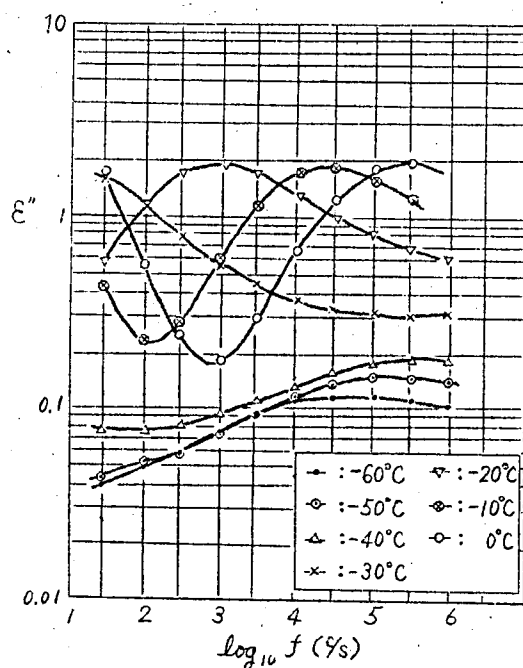
低温部および最高温部吸収は周波数特性と温度特性の両方に明瞭に認められる。高温部吸収は温度特性においては明瞭に認められるが、周波数特性においては低温部および最高温部吸収に妨げられるために、認め難い場合が多い。第3.2.2.2図に高温部吸収の温度特性の1例を示す。



第3.2.22図 DMA-4-15の温度特性

周波数が高くなると低温部吸収が高温部吸収に重なる傾向がわかる。

DMA-4 不飽和ポリエステルは例外であり、第3.2.2.3図に示すように高温部吸収も周波数特性において明瞭に認められる。



第3.2.23図 DM4-4不飽和ポリエステルの高波数特性

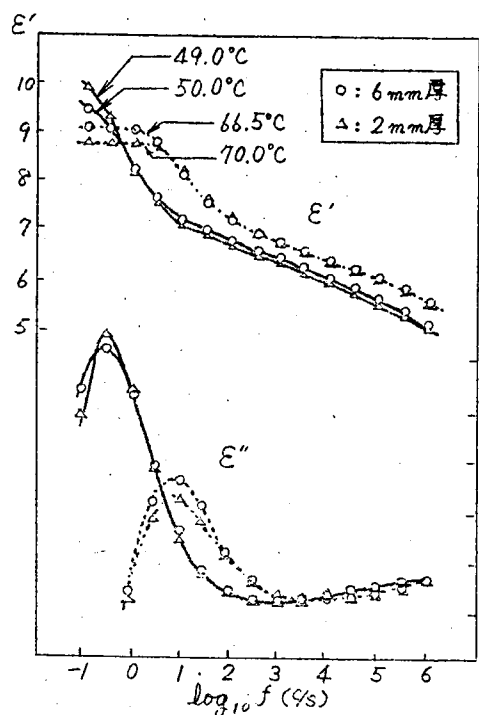
b. 最高温部吸収の生因

誘電吸収の原因としては界面分極および極性基の配向分極が考えられる。低温部または高温部吸収のように比較的高い周波数領域で観測される吸収に対しては、従来から知られているように⁵⁵⁾ 極性基の配向分極のみの寄与を考えれば十分であるが、最高温部吸収のように超低周波領域であってしかもいわゆるイオン伝導の影響が強く重なるような場合には、界面分極の影響をも考慮する必要がある。特にポリエステル樹脂においては、エステル化時に生成する水分、あるいは未反応の微量の酸等が、不純物として樹脂中に残存することは十分予期されるところであり、これらは通常イオンまたは導電性

粒子のかたちで分散しているはずであるから、それらによって生じると考えられる吸収現象についてまず検討する。

Ⅰ．線形性： 第2.4.3節に示したように架橋ポリエステル樹脂は超低周波領域でも線形性をみだしている。この結果をさらに補足するために厚さの影響を調べた。

第3.2.24図はマイレン酸とジエチレングリコールからなる不飽和ポリエ



第3.2.24図 厚さの相違による比較

ステルを30%（重量比）の
スチレン単量体で重合・架橋
（脚注）
させた厚さ約6 mmの試料と、
これから切り出した厚さ約2
mmの試料の超低周波誘電特性
を比較した結果である。厚さ
による特性の変化は認められ
ない。

これらの結果からイオンま
たは荷電粒子の移動にともな
う異常現象ではないと推定さ
れる。

Ⅱ．複合誘電体としての現

象： つぎに誘電体中に導電

性粒子が均一に分布した複合形の誘電異常現象を考える。導電性粒子の形状を廻転楕円体と考え、その長軸が電界と平行、形状は個々の粒子とも同じ、基材誘電体の導電率は零と仮定すると、 f_m はSillarsの式⁵⁶⁾からつ

（脚注） 電気試験所 樫村寿雄氏より提供を受けた。

ぎのようになる。

$$f_m = 2 \sigma_2 / \{ \epsilon'_1 (K-1) + \epsilon'_2 \} \quad (3.2.1)$$

ここに、 ϵ'_1 = 基材誘電体の誘電率、 ϵ'_2, σ_2 = それぞれ導電性粒子の誘電率および導電率、 K = 楕円体の長軸と短軸とで定まる定数である。

Sillars の理論における ϵ'_1, ϵ'_2 はいずれも周波数に依存しないものと考えられているだけで、その温度依存性については説明されていない。ポリエステル樹脂は有極性であり、またそれに含まれる導電性物質も有極性のものと予想される。しかも考察しようとする周波数領域は低いから、 ϵ'_1, ϵ'_2 はともに静誘電率に相当すると考えるのが妥当であろう。したがって、(3.1.1) 式からわかるように誘電転移域 (第3.3.3 節参照) を含まない比較的狭い温度領域では近似的に

$$\epsilon'_1, \epsilon'_2 \propto 1/T \quad (3.2.2)$$

とみなすことができる。一方物質により定まる定数を B とすると

$$\sigma_2 \propto e^{-B/T} \quad (3.2.3)$$

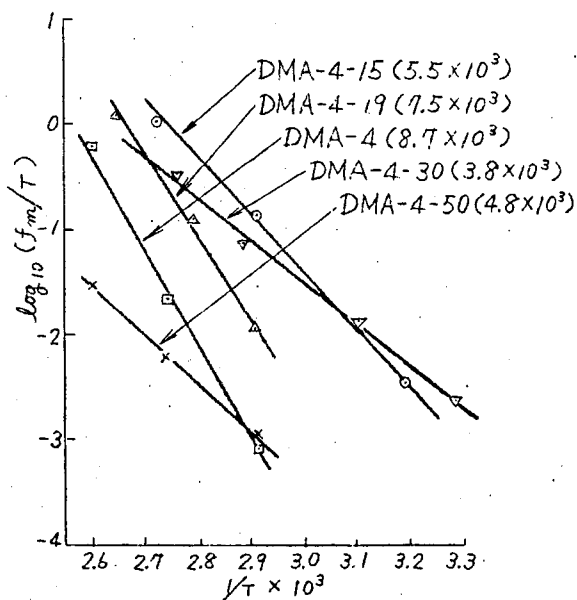
であるから、 K が温度によって変わらないものとすれば (3.2.1.) 式からつぎの関係が得られる。

$$f_m/T \propto e^{-B/T} \quad (3.2.4)$$

すなわち $\log(f_m/T)$ と $1/T$ の関係は直線となり、その勾配は誘電体中に分散する導電性物質の種類のみによって定まり、その形状、量あるいは

基材誘電体の誘電率には無関係である。

スチレンの混合割合を変えて架橋させた DMA-4 の系列の試料においては、それらの構成体であるところの不飽和ポリエステルならびにスチレンは、いずれも同一のものであるから、各試料中に含まれる導電性粒子に、量の差はあっても種類の差はない。したがって最高温部吸収が単なる混合複合体としての異常現象であるならば、それら各試料の $\log(f_m/T)$ と $1/T$ の直線関係から求める勾配は等しくなければならない。実際にこの関係を示すと第 3.2.25 図のようになる(第 3.2.9 表参照)。図示括弧内の数値は B の値である。



第3.2.25 図 スチレン量のみを異にする試料の $\log_{10}(f_m/T)$ と $1/T$ との関係

部吸収の周波数特性から求めた ϵ'' の極大値 ϵ''_m およびそれに対応する周波数 f_m を第 3.2.5 表に、また Eyring - Kauzmann の方法で求めた活性化

る。 B はこのように試料によって著しく異なるから、複合誘電体としての異常現象と考えることもできない。

以上の結果から、最高温部吸収も他の吸収と同様極性基の配向分極によるとするのが妥当と考えられる。これについては以下の諸節に述べるところからあきらかにされる。

C. 3 種の誘電吸収の比較

1. 低温部吸収： 低温

第 3. 2. 5 表 各試料の ϵ''_{m1} および f_{m1} の比較

試 料	- 60 °C		- 50 °C		- 40 °C		- 30 °C		- 20 °C	
	ϵ''_{m1}	$f_{m1} (C/G)$	ϵ''_{m1}	$f_{m1} (C/G)$	ϵ''_{m1}	$f_{m1} (C/G)$	ϵ''_{m1}	$f_{m1} (C/G)$	ϵ''_{m1}	$f_{m1} (C/G)$
PDM	0.068	1.5×10^2	0.075	7.0×10^2	0.078	5.4×10^3	0.079	1.8×10^4	—	—
DM	0.088	1.5×10^4	0.093	6.0×10^4	0.105	2.0×10^5	0.112	4.1×10^5	0.120	1.0×10^6
DMP-2	0.084	2.3×10^4	0.092	1.0×10^5	0.099	3.0×10^5	0.108	6.5×10^5	—	—
DMA-2	0.093	4.0×10^4	0.100	1.0×10^5	0.109	3.0×10^5	0.120	6.2×10^5	—	—
DMP-4	0.082	3.0×10^4	0.085	1.0×10^5	0.091	3.0×10^5	0.096	5.5×10^5	—	—
DMA-4-15	0.111	4.0×10^4	0.123	1.4×10^5	0.139	4.6×10^5	—	—	—	—
DMA-4-19	0.084	3.4×10^4	0.090	1.5×10^5	0.097	7.0×10^5	—	—	—	—
DMA-4	0.077	1.7×10^4	0.082	5.6×10^4	0.089	2.2×10^5	0.098	5.5×10^5	—	—
DMA-4-30	0.113	6.3×10^4	0.125	1.3×10^5	0.136	4.0×10^5	0.153	8.0×10^5	—	—
DMA-4-40	0.102	7.0×10^4	0.111	1.8×10^5	0.120	4.0×10^5	—	—	—	—
DMA-4-50	0.089	1.0×10^5	0.095	2.5×10^5	0.106	7.0×10^5	—	—	—	—
DMA-4-60	0.077	1.0×10^5	0.085	6.0×10^5	—	—	—	—	—	—
DMA-4不飽和ポリエステル	0.119	6.0×10^4	0.124	1.5×10^5	0.183	3.4×10^5	—	—	—	—

熱 ΔH_i^* および活性化エントロピ ΔS_i^* を第 3. 2. 6 表に, それぞれ示す。

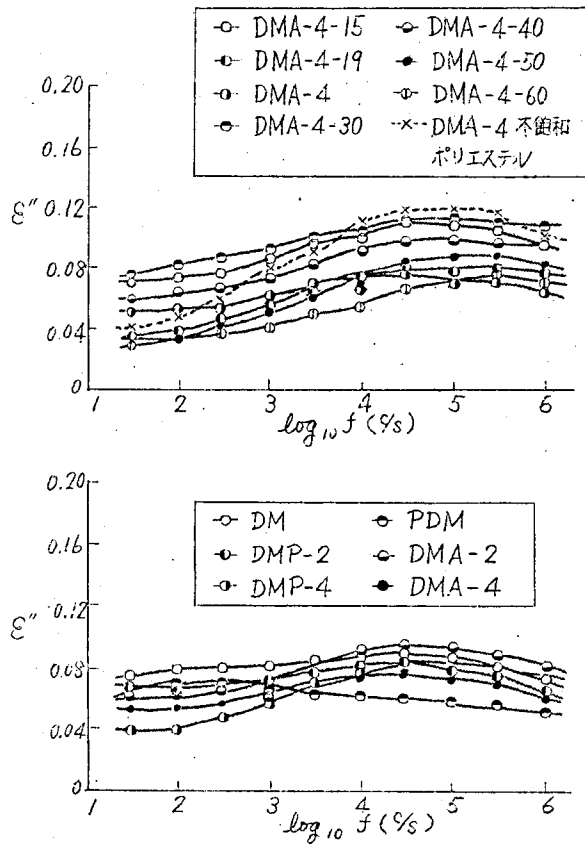
第 3. 2. 6 表 ΔH_i^* , ΔS_i^* の計算値 (-50°C)

試 料	ΔH_i^* (kcal/mol)	ΔS_i^* (cal/deg/mol)
PDM	1.5	3.0
DM	1.2	2.3
DMP-2	1.2	2.2
DMA-2	1.0	1.2
DMP-4	1.1	1.5
DMA-4-15	1.2	2.2
DMA-4-19	1.4	3.2
DMA-4	1.2	2.1
DMA-4-30	9	9
DMA-4-40	8	7
DMA-4-50	9	1.0
DMA-4不飽和 ポリエステル	8	5

これらの結果からわかることはつぎのとおりである。

(1) ΔH_i^* および ΔS_i^* は多くの高分子物質について求められている値よりは著しく小さく, 低分子物質の値⁵⁰⁾に近い。

(2) 試料の組成, 架橋頻度, 架橋の有無によって多少の差はあるが, 全般的にはほぼ等しい緩和時間および誘電損率を示す。また第 3. 2. 2 6 図に示すように ϵ'' の山の形もよく似ている。DMA-4の系列でスチレンが不飽和基



第3.2.26図 -60°C における ϵ'' の周波数特性

と当量以上の試料では誘電損率はスチレン量の増加にともない単調に低下する傾向がみられる。

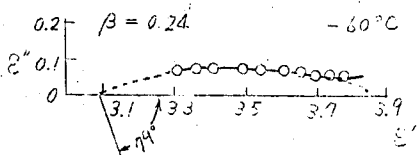
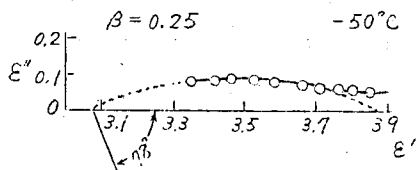
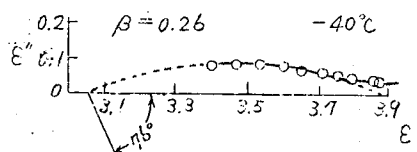
以上の結果から、低温部吸収に寄与する極性基群は、周囲の分子から束縛を受けることが少なく比較的自由に配向できる性質のもの、たとえば鎖端部 OH 基、またはエステル化中に生じ分子状態にある水の残留分と推定される。

低温部吸収の ϵ' および ϵ'' を複素平面上にプロットすると第3.2.27図のように Cole-Cole の円弧則をみたす。低温では β は各試料とも 0.25～

0.3 で極めて小さい。温度が高くなると，低温部異常分散の大きさ $\Delta\epsilon$ ，および β はともに増大する。

$\Delta\epsilon$ の増大は一部低温で凍結されていた極性基が，温度上昇にともない凍結から解放される結果と推定される。

ii. 高温部吸収および最
高温部吸収： 第 3.2.7 表
には高温部吸収の温度特性
から求めた ϵ'' の極大値
 ϵ''_{m2} およびそれに対応す
る温度 T_{m2} を，第 3.2.8
表にはそれから求めた活性
化熱 ΔH_2^* および ΔS_2^* (脚注)
を示す。



第3.2.27図 DMA-4 の $\text{Co}_2\text{-Co}_2$
プロット

(脚注)

第 3.2.2 節 a に述べたように，高温部吸収は温度特性曲線上で比較的顕著に認められる。しかし周波数が低い場合には最高温部吸収が，周波数が高い場合には低温部吸収が，それぞれ重なるので，単一緩和系における同様の解析を適用することは危険と考えられる。したがって比較的このような影響が少ないと考えられる試料についてのみ計算した。

DMA-4 不飽和ポリエステルのみは周波数特性から計算した値である。

第 3. 2. 7 表 各試料の ε''_{m2} および T_{m2} (°) の比較

試 料	1 Kc		10 Kc		100 Kc		1 Mc	
	ε''_{m2}	T_{m2}	ε''_{m2}	T_{m2}	ε''_{m2}	T_{m2}	ε''_{m2}	T_{m2}
PDM †								
DM	0.11	70*	0.12	80*				
DMP-2 ‡								
DMA-2 ‡								
DMP-4	0.33	63	0.33	72	0.36	86	0.39	100
DMA-4-15	0.42	30	0.42	30	0.46	32	0.53	36
DMA-4-19	0.41	55	0.42	65	0.44	75	0.48	88
DMA-4	0.34	70	0.34	70	0.36	83	0.40	95
DMA-4-30	0.23	30	0.24	37	0.26	40	0.31	40
DMA-4-40	0.13	32*	0.15	50*	0.16	50*	0.19	40***
DMA-4-50	0.10	38	0.10 { 40** 0.16 { 100	{ 40** 100	0.11 { 40** 0.16 { 105	{ 40** 105		
DMA-4-60	0.14	95*	0.13	100*				
DMA-4不飽和 ポリエステル	1.81	-20	1.82	-12	1.83	-3	1.83	5

〔備考〕 †: 極めて平坦で ε'' の値が小さい。

‡: 温度と共にわづかに増大

*: この温度を中心に $\pm 10^\circ$ 以上にわたってほとんど平坦

** : 2つの平坦な極大値をもつ

***: 低温部の特性が重なっている

第 3. 2. 8 表 ΔH_2^* , ΔS_2^* の計算直

試 料	ΔH_2^* (kcal/mol)	ΔS_2^* (cal/deg/mol)	温 度 (°C)
DM.	4 6	9 7	50 ~ 100
DMP-4	4 6	9 6	"
DMA-4-19	4 8	10 5	"
DMA-4	4 7	10 1	"
DMA-4 不飽 和ポリエステル	3 8	10 7	-20 ~ 0

また第 3. 2. 9 表には最高温部吸収の ε'' の極大値 ε''_{m_3} およびそれに対応する周波数 f_{m_3} を, 第 3. 2. 10 表にはそれから求めた活性化熱 ΔH_3^* および活性化エントロピ ΔS_3^* を示す。

これらの結果からわかる高温部吸収と最高温部吸収との共通点および相違点はそれぞれつぎのとおりである。

(1) 共通点：

- (1.1) 試料の組成, 架橋頻度, 架橋の有無等に強く影響される。
- (1.2) 不飽和基と当量のスチレン単量体で架橋された試料においては, 活性化熱および活性化エントロピは低温部吸収にくらべて十分大きく多くの高分子物質について求められているのと同程度の値⁵⁰⁾である。

(2) 相違点：

- (2.1) 最高温部吸収の緩和時間は高温部吸収より数桁長い。
- (2.2) 不飽和基と当量のスチレン単量体で架橋された試料について比較すると, 最高温部吸収の活性化熱は高温部吸収と大差ないかやゝ小さい程度であるが, 活性化エントロピは前者があきらかに小さい。

第 3.2.9 表 ϵ''_{m3} および f_{m3}

試 料	温 度 (°C)	ϵ''_{m3}	f_{m3} ($\frac{c}{s}$)
DM	109	0.78	4.5×10^{-1}
	115	0.72	1.3
DMP-2	92	—	(1.0×10^{-1})
	115	0.69	4.5
DMP-4	92	0.75	7.0
	115	0.40	1.5×10^2
DMA-2	109	0.50	3.0×10^{-1}
DMA-4-15	40	1.03	1.0
	70	0.68	4.5×10
	94	0.56	4.0×10^2
DMA-4-19	71	0.68	4.0
	85	0.54	4.5×10
	105	0.42	4.5×10^2
DMA-4	70	0.80	3.0×10^{-1}
	92	0.64	1.0×10
	110	0.56	1.0×10^2
DMA-4-30	31	—	7.0×10^{-1}
	49	0.92	4.0
	73	0.75	2.5×10
	89	0.65	1.1×10^2
MDA-4-50	71	0.55	3.5×10^{-1}
	92	0.27	2.2
	112	0.24	1.1×10

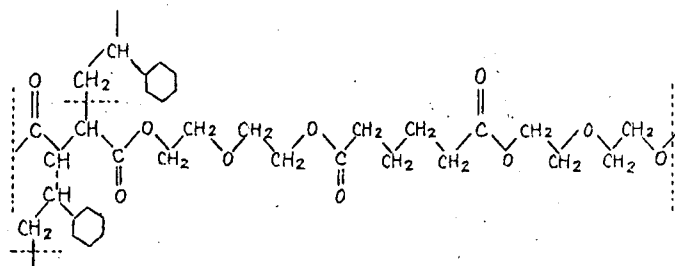
第 3. 2. 1 0 表 ΔH_3^* および ΔS_3^* (80℃)

試 料	ΔH_3^* (kcal/mol)	ΔS_3^* (cal/deg/mol)
DM	5 2	8 0 †
DMP-2	4 7	6 9 †
DMP-4	3 7	5 2 †
DMA-4-15	2 5	2 5
DMA-4-19	3 4	4 8
DMA-4	4 0	5 9
DMA-4-30	1 8	2
DMA-4-50	2 2	3

〔備考〕 † 印は 115℃ の値

(2.3) さらに第 3. 2. 1 図～第 3. 2. 1 1 図に示された高温部吸吸と，第 3. 2. 1 2 図～第 3. 2. 2 1 図に示された最高温部吸収とを比較すると，後者の方が緩和時間の分布が狭い。

マイレン酸，アジピン酸およびジエチレングリコールからなる不飽和ポリエステルをスチレンで重合・架橋させた樹脂は第 3. 2. 2 8 図の構造単位から



第 3. 2. 2 8 図 ポリエステル樹脂の構造単位

なっているが、(1)の結果から一応、高温部および最高温部吸収は単独では自由に配向できず、周辺の分子と協同的に動作する極性基群の運動、すなわち架橋間に存在するエーテル結合およびエステル結合を含むセグメントの運動と考えられる。しかし(2)の結果から、最高温部吸収に基与する極性基群は高温部吸収にくらべて、より強い粘性的束縛を受けるが、個々の運動単位のおおきさおよび周囲条件が比較的揃っていて、かつ分子鎖を介して配向の影響のおおよぶ範囲が比較的狭いような性質のものと推定される。未架橋の不飽和ポリエステルにおいて最高温部吸収が認められないこと、第3.2.3節以下の諸節で示すように架橋頻度の低い試料ほど、最高温部吸収の大きさが小さく高温部吸収の大きさが大きいこと、とをあわせ考えれば、最高温部吸収は架橋点に近接したエステル結合によるもの、高温部吸収は架橋間のその他の極性基によるものと推定される。前者は第3.2.2 8図からわかるように、近接スチレンによる立体障害効果によっても配向を妨げられる可能性が強い。

第3.2.3節 架橋ポリエステル樹脂の構造による影響

こゝでは不飽和酸配合量と当量のスチレン単量体で重合・架橋させた試料について比較する。

a. プロピレングリコール配合の影響

第3.2.2 9図に低温部および最高温部吸収ができるだけ重ならないような温度領域におけるPDMおよびDMの高温部吸収の周波数特性を比較する。高周波側における曲線の立上りは低温部吸収である。これと先に示した諸結果とから、つぎのことがわかる。

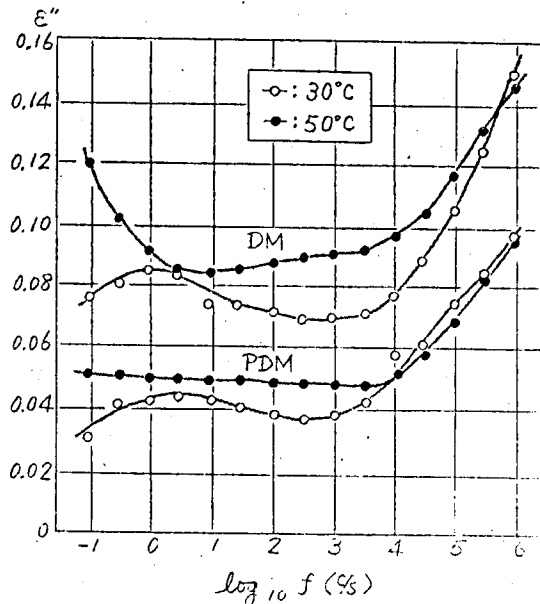
- (1) PDMの低温部吸収の緩和時間はDMより約2桁長い(第3.2.5表参

照)。

(2) 高温部吸収の緩和時間は大差なく、高温部吸収の大きさはPDMの方が小さく、DMの約 $\frac{1}{2}$ である(第3.2.2図参照)

(3) 最高温度吸収はPDMでは観測されないが、超低周波側の誘電損率の立上りからDMよりも約2桁以上長い緩和時間をもつと推定される

(第3.2.12図および第3.2.13図参照)。



第3.2.29図 DMとPDMの高温部吸収の比較

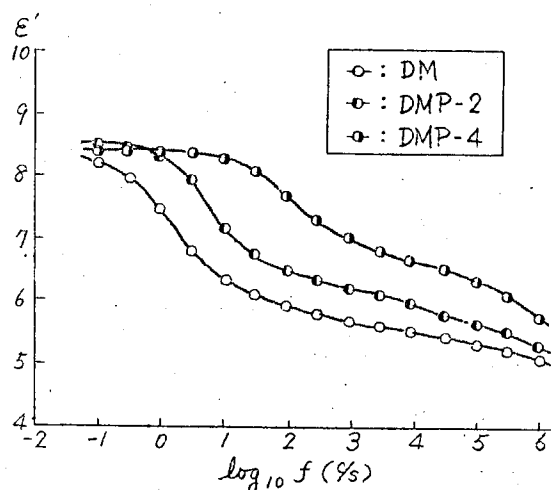
プロピレングリコール配合の場合は側鎖(CH_3 基)による立体障害効果が生じるため、鎖端部OH基および架橋点に近接したエステル結合はより大きい粘性的束縛を受けるものと思われる。(1)および(3)はこのためであろう。さらに、架橋間の主鎖員数がジエチレングリコールに比して少なく(第3.2.3表参照)、架橋頻度が高いという効果も一部これに加わっていると思われる。またPDM中のジエチレングリコール量はDMの $\frac{1}{2}$ であり、かつPDM、DMいずれの場合でもジエチレングリコール中のエーテル結合の受ける束縛は同等とみなすことができるから、第3.2.2節Cに示したように高温部吸収が架橋点に近接したエステル結合を除く架橋間の極性基によるものとすれば(2)も十分説明できる。

以上の結果から、分子内に極性基をもたないアルコール類の使用によって

高温部吸収を低下させ実用上誘電的性質が改善できること，ならびに側鎖の有無によって誘電吸収を生じる周波数領域が変わることがあきらかになった。

b. 飽和酸含有率の影響

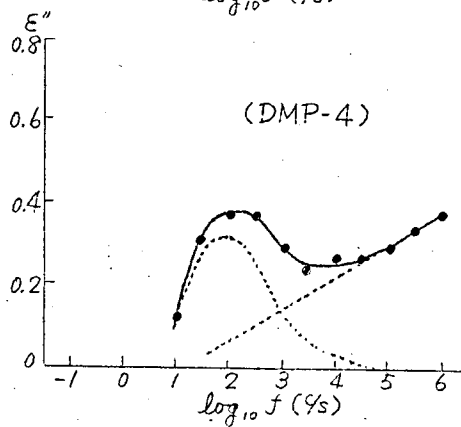
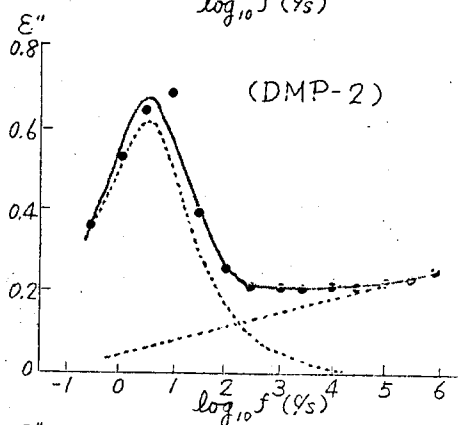
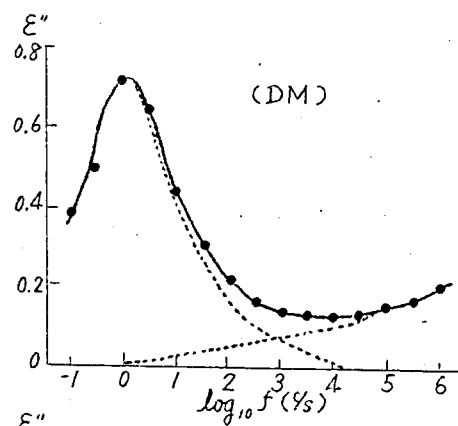
1. フタル酸の場合： DM，DMP-2 および DMP-4 の 115°C における ϵ' および ϵ'' の周波数特性の比較を，それぞれ第3.2.30図および第3.2.31図に示す。第3.2.31図の破線は最高温部吸収（低周波側）と高温部



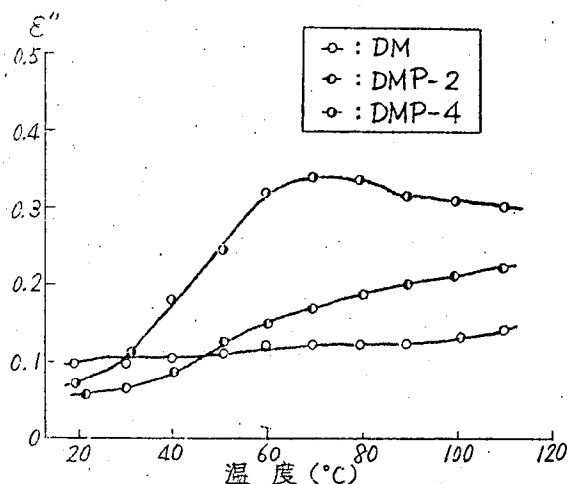
第3.2.30図 フタル酸量による ϵ' の相違 (115°C)

吸収（高周波側）とを分離したものである。また， 10kc で側定した温度特性によって高温部吸収を比較すると，第3.2.32図のようになる。これらの結果からわかることはつぎのとおりである。

- (1) 静誘電率は各試料ともほぼ等しい。
- (2) フタル酸含有率が増すと，最高温部吸収の大きさは小となり，高温部吸収の大きさは大となる。
- (3) フタル酸含有率の増加とともに最高温部吸収の緩和時間は短くなる。



第3.2.31 図 フタル酸量による最高温度吸収の相違 (115°C)



第3.2.32図 フタル酸量による高温部吸収の相違 (10 kc)

高温部吸収の緩和時間もわずかながら短くなる傾向がある。

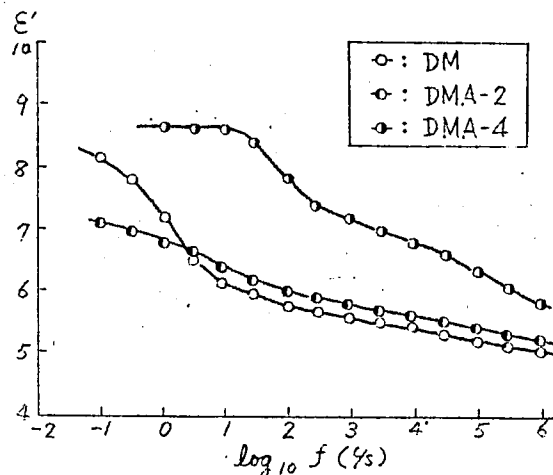
(4) 第3.2.2節Cに示したように低温部吸収の大きさは各試料ともほぼ同じであり、静誘電率もほぼ等しいから、高温部吸収の大きさと最高温部吸収の大きさの和も各試料間で大差ないとみなすこと

ができる。

前述のように架橋部に近接するエステル結合の受ける粘性的束縛と、架橋間のそれ以外の極性基の受ける粘性的束縛との間に程度の差があり、最高温部吸収が前者、高温部吸収が後者の寄与によるものとすれば、(2)の結果はフタル酸含有率の増加によって架橋頻度が低下することを裏書きしている。架橋頻度の低下は極性基の粘性的束縛を弱めることにもなろう。また(i)および(4)は架橋が密の場合でも、配向にあずかる極性基の数はほとんど変わらず、極性基の凍結が起らないことを意味する。すなわち最高温部吸収に寄与する二重結合部のエステル結合の増加は、高温部吸収に寄与するフタル酸部のエステル結合の減少によって補われる。この場合、第3.2.3表に示したようにスチレン量による極性基密度の稀釈効果はほとんど問題にならない。

II. アジピン酸の場合： フタル酸の場合と同様にして、DM, DMA-2

および DMA-4 について比較すると，第 3.2.33 図～第 3.2.35 図のようになる。これらの結果からわかることはつぎのとおりである。

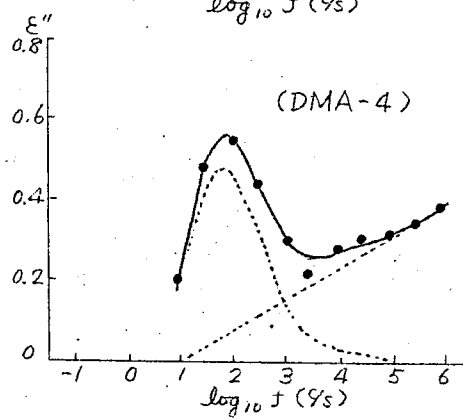
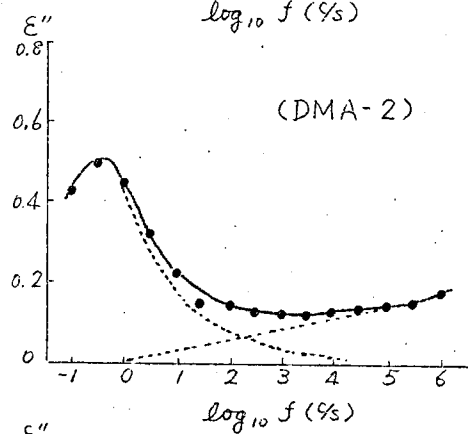
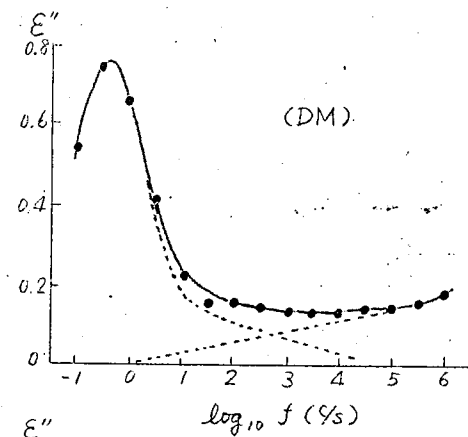


第3.2.33図 アジピン酸量による ϵ' の相違 (109°C)

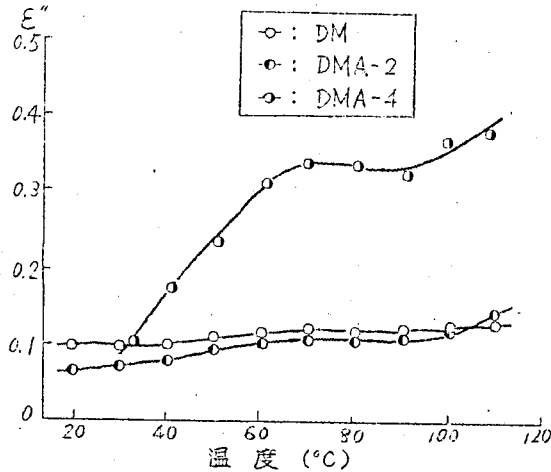
- (1) 静誘電率，高温部吸収および最高温部吸収についての，DMA-4 と DM との相対的關係は DMP-4 と DM との關係に酷似している。
- (2) DMA-2 の場合は DMP-2 と異なり，DM にくらべて静誘電率が低く，高温部吸収の様相および最高温部吸収の緩和時間は DM と大差ない。最高温部吸収の大きさは DMP-2 の場合と同様 DM にくらべて小さい。

このような結果から，アジピン酸の場合その含有率の増加とともに架橋頻度は低下し架橋部のエステル結合の数は減少するが，逆に増加したアジピン酸部のエステル結合は，その含有率がある程度以上高くならなければ高温部吸収に相当する配向を生じないことがわかる。

アジピン酸含有率の低い場合に高温部吸収がこのような特異性を示す理由としてつぎのことが考えられる。



第3.2.34 図 アジピン酸量による最高温度吸収の相違(109°C)



第3.2.35図 アジピン酸量による高温部吸収の相違 (10 分)

(1) フタル酸ではその両側のエステル基はシスに位置し、アジピン酸ではトランスに位置するため、後者の合成双極子能率が小さくなる。飽和酸含有量が増すと架橋は疎となり、アジピン酸部の可撓性も増すので、DMA-4はDMP-4と大差ない誘電特性を示す。

(2) 酸無水物とグリコールとの反応の場合、反応初期でまずそれらが個々に速やかに結合し、つづいてポリエステル化が進むとされているので⁵⁷⁾、⁵⁸⁾ 無水フタル酸を用いるDMPの場合はフタル酸が不規則にポリエステル中に入るが、⁵⁹⁾ アジピン酸の場合には配合比に従って規則的に入る傾向があると考えられる。したがって架橋が密の場合、アジピン酸配合の試料においては極性基が比較的規則正しく配列し、隣接ポリエステル鎖中の極性基による分子間力によって配向が抑制される。

(1)(2)のいずれが支配的因子かは今後さらに検討の必要があるが、いずれにせよ DMA-2 は DMP-2 にくらべて分子配列の規則性がよく、架橋構造がより密なことが高温部吸収を抑制する原因と思われる。

第 3. 2. 4 節 架橋剤スチレン量の影響

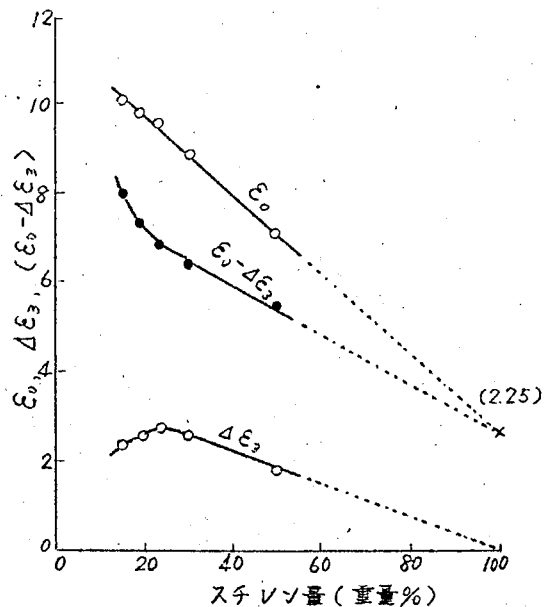
スチレン量の異なる DMA-4 の系列の試料について検討する。

a. 静誘電率および異常分散の大きさへの影響

i. 静誘電率 ϵ_0 : 静誘電率はスチレン量の増加にともないほぼ直線的に減少する。第 3. 2. 3 6 図にこの関係を示す。スチレン量 100% の点への外挿値はポリスチレンの値 2.55⁶⁰⁾ に一致する。

ii. 最高温部分散の大きさ,

$\Delta \epsilon_3$: 第 3. 2. 3 6 図に $\Delta \epsilon_3$ とスチレン量との関係を示す。スチレンが不飽和基と当量以下の場合についてみると、スチレン量とともに $\Delta \epsilon_3$ は増大する。それを超えると低下する。第 3. 2. 3 6 図の値は第 3. 2. 3 7 図の $\Delta \epsilon_3$ と温度との関係から 70°C の点に内挿して得た値である。



第 3. 2. 3 6 図 ϵ_0 , $\Delta \epsilon_3$ および $(\epsilon_0 - \Delta \epsilon_3)$ とスチレン量との関係 (70°C)

iii. 高温部分散の大きさ $\Delta \epsilon_2$

∴ スチレン量が不飽和基と当量以下の場合には、第 3.2.3 8 図に示すようにスチレン量の増大に伴って高温部吸収は減少する。すなわち $\Delta \epsilon_3$ の増大は $\Delta \epsilon_2$ の減少によって補われる。スチレン量が不飽和基と当量以上になると第 3.2.2 節 c に述べたように、低温部吸収はスチレン量の増加にと

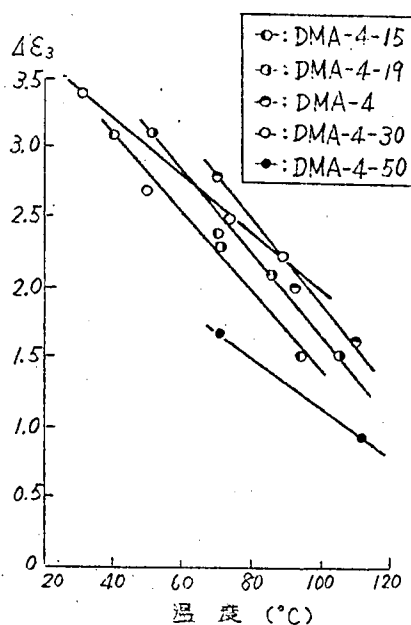
もない単調に低下するから、 $\Delta \epsilon_2$ のスチレン量に伴う変化は第 3.2.3 6 図に示す $\epsilon_0 - \Delta \epsilon_3$

のそれにほぼ比例するとみなすことができる。したがってスチレン量の増加に伴って $\Delta \epsilon_2$ は単調に減少することがわかる。

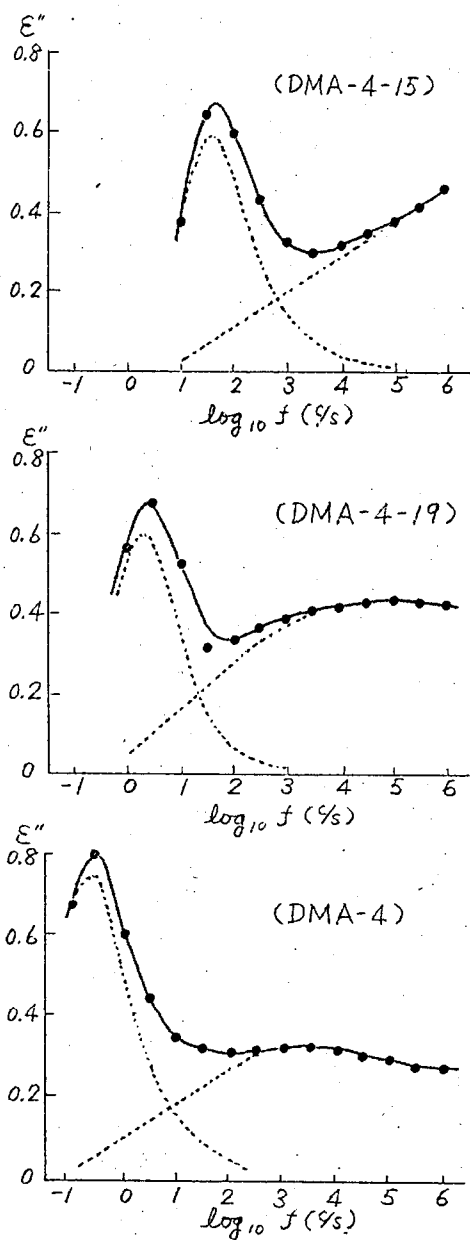
b. 緩和時間への影響

i. 最高温部吸収の緩和時間、 τ_{03} : τ_{03} の逆数に比例する量 f_{m3} の 70 °C における値とスチレン量の関係は第 3.2.3 9 図のようになる。スチレン量が不飽和基と当量以下では、スチレン量の増加とともに緩和時間は長くなる。また ΔH_3^* および ΔS_3^* も増大するが (第 3.2.1 0 表参照)、この関係は第 3.2.1 1 表に示すように加硫ゴム⁵⁰⁾ における硫黄量の増加に伴う変化によく似ている。スチレン量が当量を超えると緩和時間は著しく短くなるが、スチレン量がさらに増すと再び長くなる。

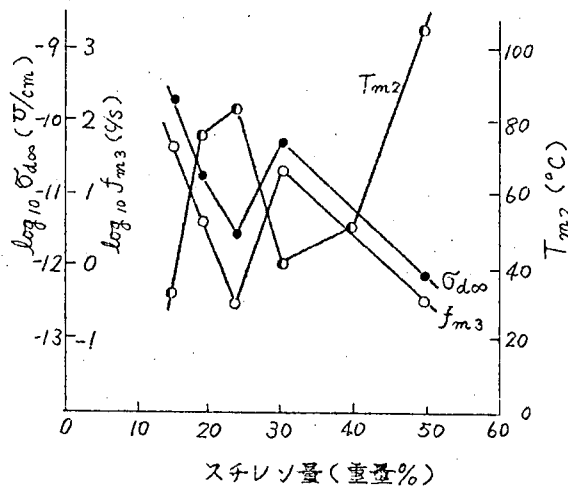
ii. 高温部吸収の緩和時間、 τ_{02} : 最高温部吸収の影響をほとんど



第 3.2.3 7 図 スチレン量による $\Delta \epsilon_3$ の相違



第3.2.38図 スチレン量による最高温度吸収および高温部吸収の相違 (70°C)

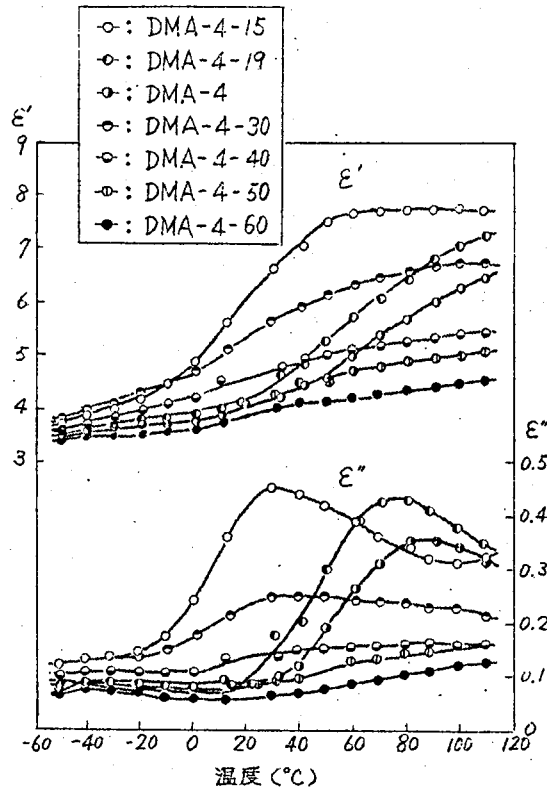


第3.2.39図 T_{m2} , f_{m3} および $\sigma_{d\infty}$ とスチレン量との関係

第 3. 2. 1 1 表 加硫ゴムの硫黄量による
 ΔH^* および ΔS^* の変化

硫 黄 量 (%)	$\Delta H^*(\text{kcal/mol})$	$\Delta S^*(\text{cal/deg/mol})$
8	2 8. 6	6 1
1 2	3 2. 3	6 6
1 8	3 8. 6	7 1
2 3	4 6. 0	8 0

受けないと考えられる周波数，たとえば100kcにおける温度特性をスチレン量の異なる試料について比較すると，第3.2.40図のようになる。これから緩和時間の分布はスチレン量の増加とともに広くなる傾向が認められる。ま

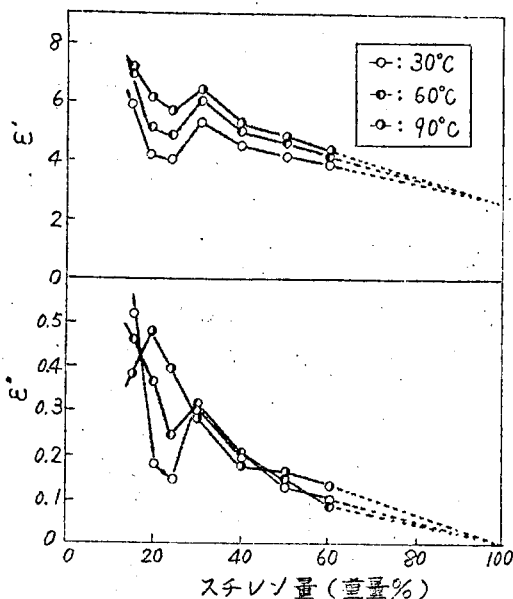


第3.2.40 図 スチレン量による高温部吸収の相違 (100 Hz)

た ϵ'' に対応する量，すなわち ϵ'' が極大になる温度 T_{m2} とスチレン量との関係は第3.2.39図のようになる。これから高温部吸収の緩和時間のスチレン量依存性は最高温部吸収のそれに酷似していることがわかる。

Parkyn⁶¹⁾ はスチレン量約30%付近に $\tan \delta$ の極小値が存在することを認めたが，第3.2.41図に示すように温度が変われば逆に極大にもなり得るという重要な事実を見落している。温度によるこのような変化はあきらかに緩和時間の変化に基づくものである。

Ⅲ．低温部吸収の緩和時間， τ_{01} : 第3.2.5表に示されているように



第3.2.41図 ϵ' および ϵ'' とスチレン量との関係 (1 Mc)

スチレン当量のものがやゝ短い程度で、高温部または最高温部吸収の緩和時間のよう著しいスチレン量依存性はない。

c. スチレン量にともなう構造変化に関する考察

スチレン量にともなう

上記諸変化は、

(1) 無極性 (脚注) の

スチレンによる極性基濃

度の稀釈効果

(2) 架橋その他による

極性基の配向に対する粘性

的束縛の効果が主因であるが、スチレン配合量が不飽和基と当量の場合を境としてそれ以下とそれを超える場合とで誘電的性状のスチレン量依存性が異なるので、この両者に分けて検討する。

1. スチレン量が不飽和基と当量以下の場合： スチレン量の増加にともなう $\Delta\epsilon_3$ の増加および $\Delta\epsilon_2$ の減少は第3.2.3節に述べたと同様、架橋密度の増大を意味するものであろう。これは不飽和ポリエステルとスチレン単量体との間の共重合が交互重合的でかなり理想的に進む⁶²⁾ことから考えても

(脚注)

ポリスチレンは高温においては若干極性を示す(第3.5章参照)。

妥当であろう。

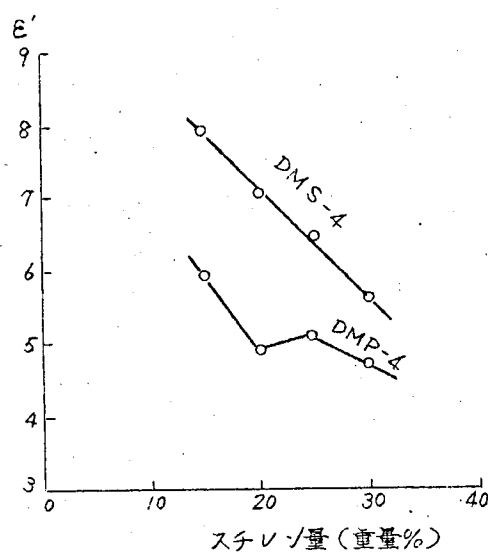
スチレン量の増加により架橋が密になる結果，ポリエステル鎖の運動を抑制し，あるいは隣接ポリエステル鎖を近づけるために粘性的束縛が増大し，緩和時間が長くなる。このような架橋効果は前述の加硫ゴムとの対比からも類推できる。

また，導電にあずかる不純物イオンはポリエステルから供給される可能性が大きく，したがってスチレン量の多いものほど導電率は低下すると考えられるが，第3.2.3 9図に示されているようにいわゆるイオン電導に相当する導電率 $\sigma_{d\infty}$ はスチレン量が当量付近で異常に低い。これは系内におけるイオンの移動に対する抵抗がこの付近で増大することを意味するもので，これもまたスチレン当量の場合に架橋が最も密になることを裏付けるものである。

静誘電率とスチレン量との関係から，配向に寄与する全極性基の平均濃度は架橋密度または架橋状態にはほとんど関係なく，スチレンによる稀釈効果だけを受けるものと推定される。

ii. スチレン量が当量を超す場合： スチレン量が当量を超すと，スチレン鎖による架橋を生じて隣接ポリエステル鎖の近接を妨げるため，極性基の粘性的束縛が弱められ，直流電圧印加時におけるイオンの移動も容易になる。スチレン量が著しく増大するとスチレン鎖が長くなり，かつこれとポリエステル鎖との不規則なからみ合いも考えられるので，高温部吸収の緩和時間が再び長くなりかつその分布も広くなるものと推定される。

スチレン量と不飽和基とが当量付近における異常変化は，スチレン量を異にするDMP-4の固化物についてもみられる。第3.2.4 2図にそれを示す。DMS-4についてはこのような異常性は認められない。これは共重合反応が不完全なためと推定される。



第3.2.42図 E' とスチレン量との関係 (60°C, 100 kc)

第3.3章 結晶性高分子絶縁材料の誘電特性 [1]

ポリエチレンテレフタレート^{63), 64)}

第3.3.1節 試料

ポリエチレンテレフタレートはテレフタル酸とエチレングリコールの縮合生成物で第3.3.1図に示す構造のものである。この研究に用いた試料は du Pont 社製のマイラファイル

ム750-A(一般電気絶縁用および誘電材料用)を異なった熱処理条件のもとで

結晶化させたもの3種と、

(脚注)
I. C. I. 社製のメリ

ネックスで未延伸の無定形

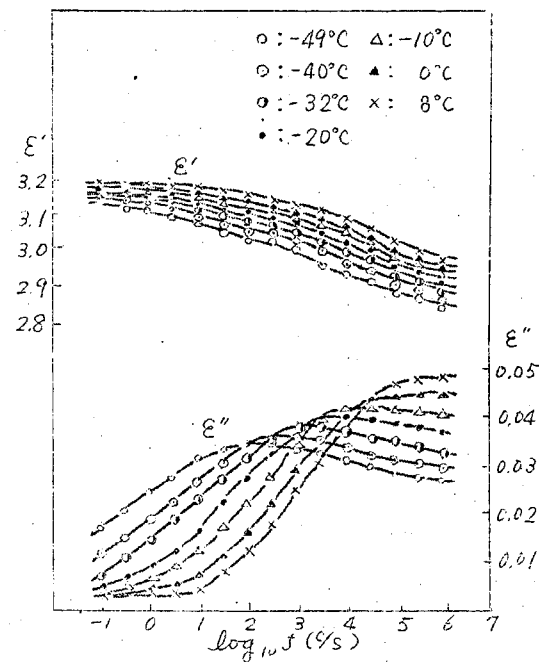
と称するものおよびそれを熱処理して結晶化させたものの計5種である。第3.3.1表に各試料の熱処理条件、密度および結晶化度を示す。結晶化度とは、マイラファイルのような延伸試料においても無定形領域の密度は未延伸試料と同じと仮定し、次式によって計算した値である。

$$f_c = \frac{\rho_c (\rho - \rho_A)}{\rho (\rho_c - \rho_A)} \quad (3.3.1)$$

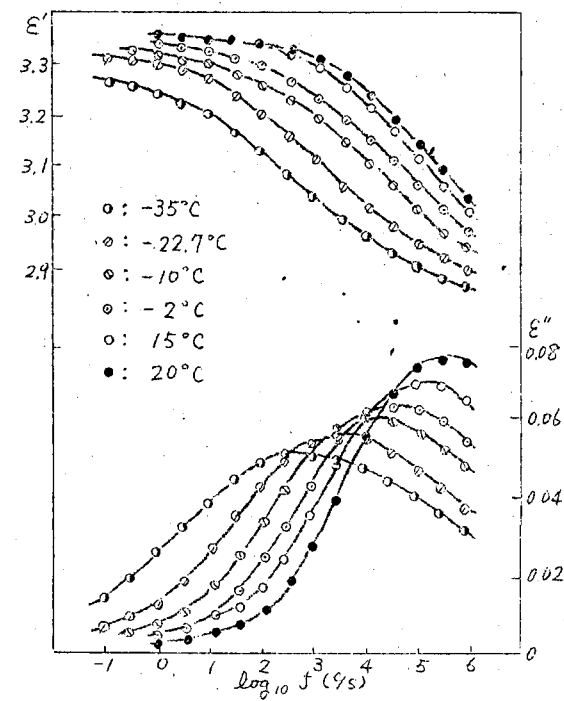
ここに f_c は結晶化度、 ρ は試料の密度、 ρ_A および ρ_c はそれぞれ無定

(脚注)

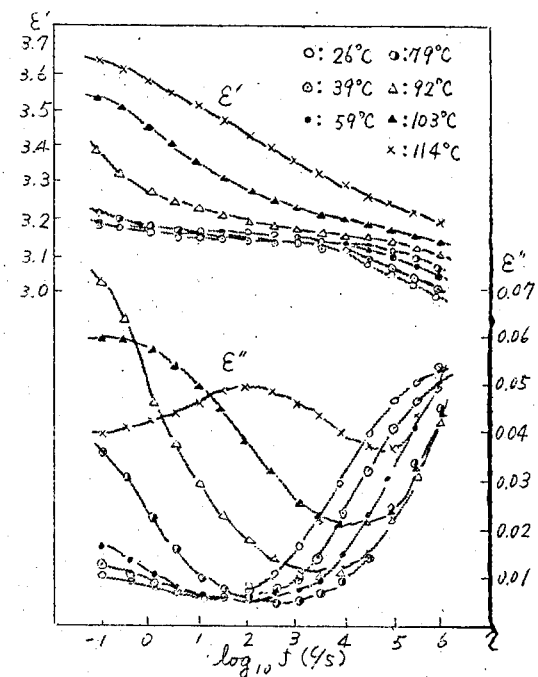
Imperial Chemical Industries



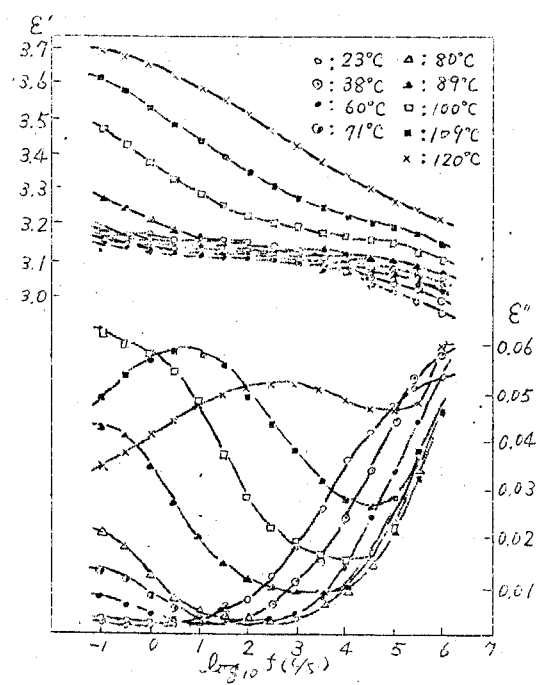
(a) 低温部吸収



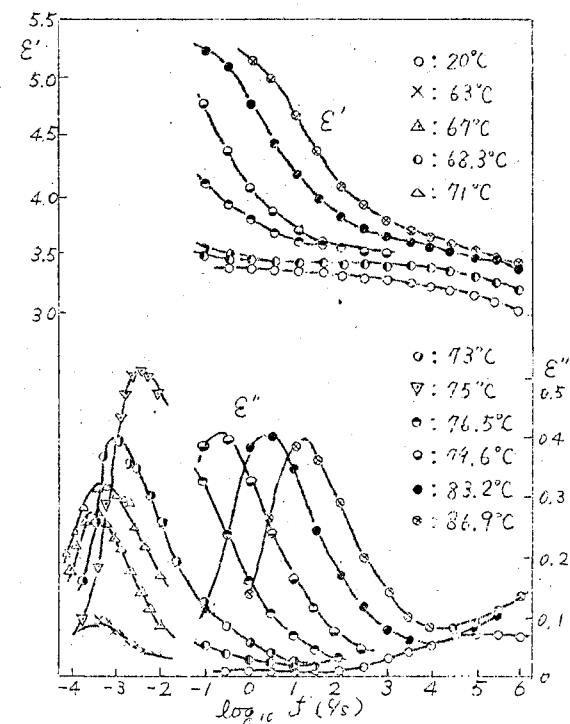
(a) 低温部吸収



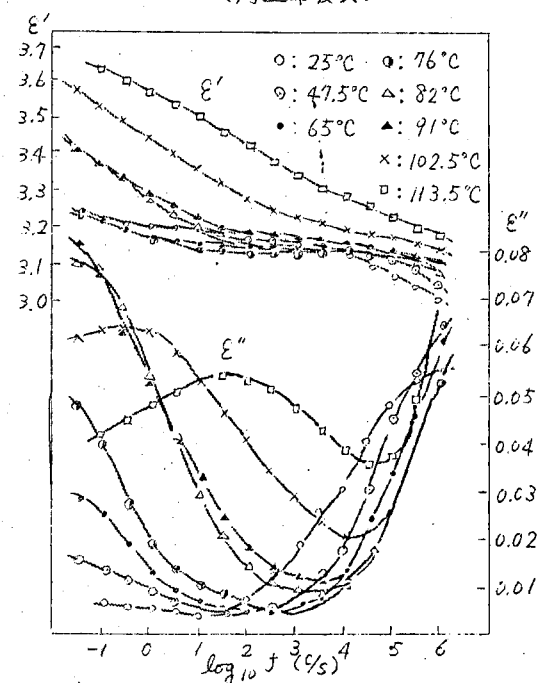
第3.3.4図 MY-IIの周波数特性
(高温部吸収)



(b) 高温部吸収



(b) 高温部吸収



第3.3.5図 MY-IIIの周波数特性
(高温部吸収)

144 項欠

第 3. 3. 1 表 試料の概要

試料の記号	熱 処 理 条 件	密度(g/cm^3)(25℃)	結晶化度(%)
MY-I	160℃から徐冷	1.390	48
MY-II	210℃から室温水中に急冷	1.376	36
MY-III	240℃から室温水中に急冷	1.355	18
ME-I	受入れのまま	1.339	4
ME-II	118℃, 90min 保持後冷却	1.377	37

〔備考〕 MY.....マイラ , ME.....メリネックス

形領域および結晶領域の密度であり，ここでは Bunn らの報告⁶⁵⁾による値， $\rho_A = 1.335$ ， $\rho_C = 1.455$ (25℃)を採用した。

第 3. 3. 2 節 2 種の誘電吸収

MY-I は延伸試料のうちの最も結晶化度の高いものであり，ME-I は未延伸ではほとんど無定形に近い試料であるから，5 種の試料の両極端の特性を示すものと考えられる。代表として，これら 2 種の試料の温度をパラメータとする周波数特性を第 3. 3. 2 図および第 3. 3. 3 図に示す。いずれの場合も ϵ'' には 2 種の極大が観測される。その一つは，両図 (a) のように -30℃ で 1.000% 付近に極大があり，温度上昇とともにわずかな高さを増しながら高周波側に移り，常温では測定範囲の 1Mc よりも高周波側に移動する。他の一つは，両図 (b) のように常温付近では明瞭に認められないが，常温以上になると超低周波領域にわずかに認められはじめ，MY-I では約 100℃ ME-I では約 75℃ までは温度上昇とともに極大の位置の顕著な変化は示さず高さのみが増し，それより高温になるとより高い周波数領域に急速に移

動をはじめ。以下前者を低温部吸収，後者を高温部吸収とよぶ。またそれぞれの誘電吸収に対応する異常分散を低温部分散および高温部分散とよぶ。

低温部吸収および高温部吸収（ただしMY-Iでは100℃以上，ME-Iでは75℃以上）が極大になる周波数の対数と絶対温度の逆数とはほぼ直線関係を満足する。第3.3.2表にEyring-Kauzmannの方法で求めた緩和過

第3.3.2表 低温部吸収および高温部
吸収の ΔH^* および ΔS^*

試料	低温部吸収		高温部吸収	
	ΔH^*	ΔS^*	ΔH^*	ΔS^*
	(kcal/mol)	(cal/deg/mol)	(kcal/mol)	(cal/deg/mol)
MY-I	19	35	110	236
ME-I	15	20	149	365

程の活性化熱 ΔH^* および活性化エントロピ ΔS^* を示す。低温部吸収の ΔH^* ， ΔS^* はともに高温部吸収のそれらと比較して非常に小さい。このことから，低温部吸収は周囲の分子によって束縛されることなく比較的動きやすい極性基群の配向によるもの，高温部吸収は強く束縛された動きにくい極性基群の配向によるものと考えられる。

低温部吸収についてはすでに Reddish⁴⁵⁾の詳細な報告があり，第3.3.2表の ΔH^* ， ΔS^* は大体彼の結果と一致している。彼は結晶化度の異なるマイラの乾燥および吸湿状態における誘電的研究の結果，低温部吸収は無定形領域中の鎖端部OH基の配向がそのおもな原因としているが大体妥当な結論

であろう。

高温部吸収については、Reddish の実験は測定周波数領域が高いために、極めて不十分な結果しか得ていない。特に常温から約 $80 \sim 100^{\circ}\text{C}$ までの温度領域で、温度上昇とともに高温部吸収の大きさが急増する現象は、高分子材料でははじめて認められた特異なものであり、超低周波測定によって知られた重要な事実である。高温部吸収はまた熱処理条件の差によって特徴的な変化を示す。たとえばマイラについての熱処理条件の差と誘電特性との関係は、第 3.3.2 図 (b)、第 3.3.4 図および第 3.3.5 図に示す。結晶化領域の少ない試料ほど超低周波領域の吸収は低い温度で認められはじめ、かつ同一温度における吸収の極大値は大きい。メリネックスについても~~第 3.3.6 図 (b) および第 3.3.6 図に示すように~~⁶⁴⁾同様の傾向が認められる。以下高温部吸収のこのような挙動について述べる。

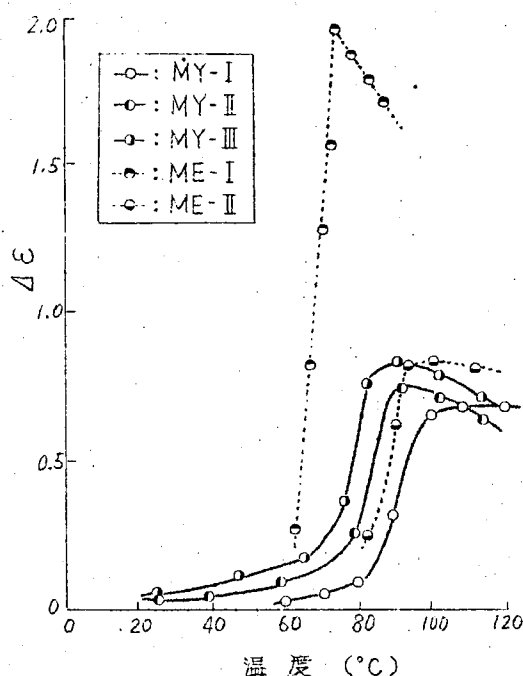
第 3.3.3 節 高温部吸収の特異性

a. 誘電転移

$\Delta\epsilon$ の温度変化を第 3.3.7 図に示す。1 例として MY-I についてみると温度上昇にともない約 60°C から $\Delta\epsilon$ が増大しはじめ 80°C から 100°C の間で急激に増大し、 100°C 以上ではほぼ一定となる。 $\Delta\epsilon$ が温度によってこのように急変する現象を以下誘電転移とよぶ。誘電転移域は熱処理条件の差によって多少ずれるけれども、大体 $60 \sim 100^{\circ}\text{C}$ の範囲にある。低分子物質については、融点または相転移点等の一次転移点付近で誘電転移が起ることが以前から広く認められているが⁶⁶⁾、ポリエチレンテレフタレート⁶⁷⁾の誘電転移域は比熱⁶⁷⁾あるいは熱膨脹⁶⁸⁾の実験から認められている二次転移域

とほぼ一致する。

高分子物質の二次転移点とは、一般には主鎖の運動がはじまる温度と考えられており、したがって無定形領域における転移に関するものである。また後述するように、結晶化度の異なる試料の $\Delta\epsilon$ を比較すると無定形領域の多い試料ほどその値が大きい。このような結果と前述の ΔH^* , ΔS^* に関する結果から、高温部吸収は無定形領域中のエステル結合によって生じるものと思われる。



第3.3.7図 $\Delta\epsilon$ の温度変化

Onsager-Kirkwood の式 ((3.1.1) 式) において ϵ_∞ のかわりに、低温部分極は完成され高温部分極は全く不可能であるような周波数における誘電率 $\epsilon_{\infty'}$ を用いると、 $\Delta\epsilon$ は $\epsilon_0 - \epsilon_{\infty'}$ に等しい。 $\epsilon_0(\epsilon_{\infty'} + 2)^2 / T(2\epsilon_0 + \epsilon_{\infty'})$ の誘電転移域における温度変化は $\Delta\epsilon$ の変化にくらべて極めて緩やかであるから、 $\Delta\epsilon$ は近似的に $ng\mu_0^2$ に比例する。したがって誘電転移に対してつぎのような機構が考えられる。

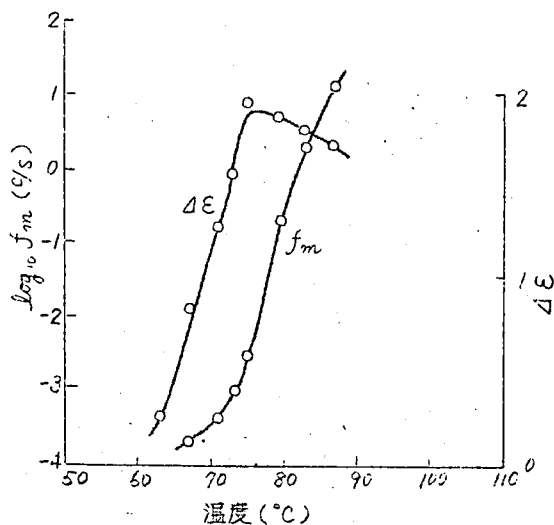
無定形領域中のエステル結合は高温では比較的自由に配向できるが、温度が低下して転移域に入ると、(1)束縛エネルギーの増大によって配向に寄与する極性基の数が減少するため、あるいは(2)隣接極性基の相互作用に変化が生じ

て、運動単位であるところのセグメントの合成双極子能率が減少するために $\Delta\epsilon$ が減少する。

今注目している極性基は無定形領域中のものであるから、(2)による $\Delta\epsilon$ の大幅な変化は考えにくい。おそらく(1)が支配的影響をおよぼすものであろう。

b. 緩和過程の温度依存性

第3.3.2図～第3.3.5図から直接わかるように、緩和時間 τ_0 は誘電転移域以上では、通常の有極性物質と同様に温度上昇とともに短くなる。しかし誘電転移域では、温度の低下につれて τ_0 の温度変化は小となり τ_0 は一定値に近づく傾向がある。1例として第3.3.8図にME-Iの f_m の温度変化を示す。他の試料については誘電損率の極大付近の状態が十分観測されていないので周波数特性から直接 τ_0 を求めることはできないが、つぎの方法でおよその傾向を知ることができる。



第3.3.8図 誘電転移域におけるME-Iの f_m の温度変化

化を示す。他の試料については誘電損率の極大付近の状態が十分観測されていないので周波数特性から直接 τ_0 を求めることはできないが、つぎの方法でおよその傾向を知ることができる。

1例としてMY-Iについて考える。MY-Iの ϵ' と ϵ'' との関係は第3.3.9図のようにCole-Coleの円弧則に従う。円弧則を満足する場合、

ϵ'' が極大になる周波数においては

$$\epsilon_0 - \epsilon' = \epsilon' - \epsilon_\infty \quad (3.3.2)$$

となる。 $(\epsilon_0 - \epsilon')$ と $(\epsilon' - \epsilon_\infty)$ を $\log f$ に対してプロットすれば両

曲線が交る点の周波数は

f_m に相当する。したがってこれから τ_m が得られる。

こゝに示した ϵ_0 および ϵ_∞ はそれぞれ異常分散の低周波側および高周波側における誘電率の極限值であり、Cole-Cole

プロットから求めることができる。このよ

うな方法を MY-I の測定結果に適用して2曲線

の交点を求めると第3.3.10図のようになる。こ

の結果から転移域では

τ_m の温度変化は極めて

小なるものと推定される。

転移域における τ_m の

このような異常な温度依存性はつぎのように説明

することができる。

転移温度以下でも、無

定形領域内のセグメントの束縛状態は決して均一でなく広く分布しており、

便宜上束縛の強さ別にこれらを分類して、 A_1 群、 A_2 群……とする。転移

温度以上では、

束縛の強さは、

束縛の強さは、

束縛の強さは、

束縛の強さは、

束縛の強さは、

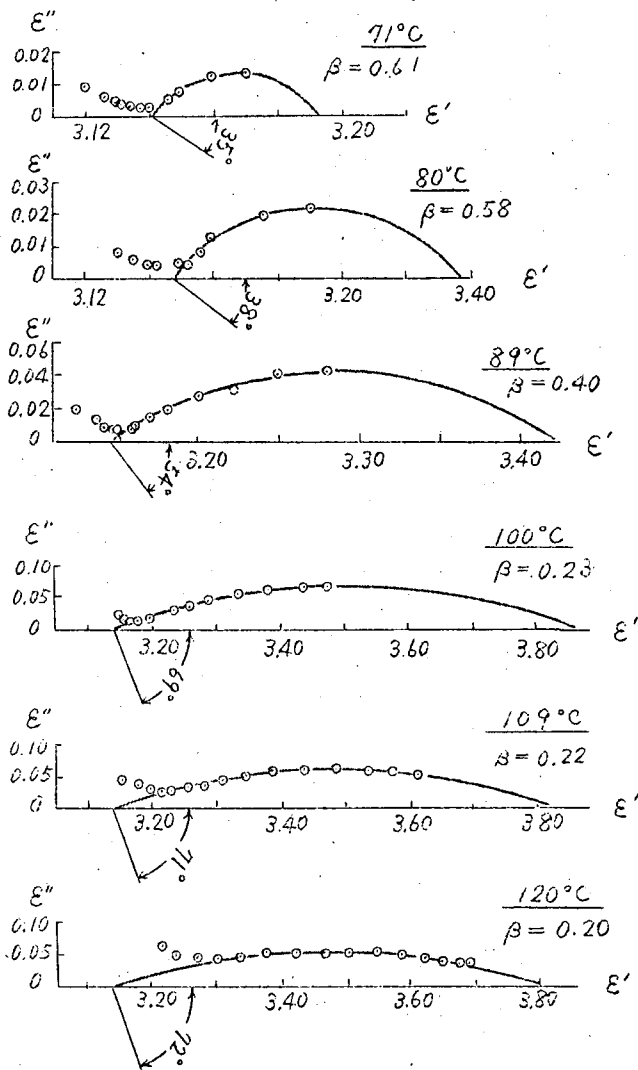
束縛の強さは、

束縛の強さは、

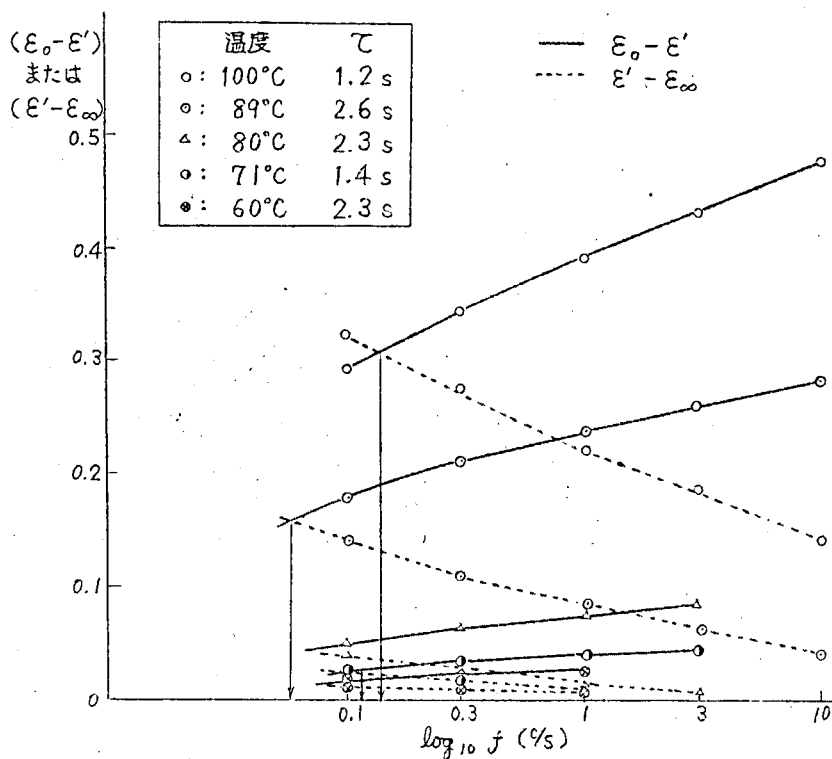
束縛の強さは、

束縛の強さは、

束縛の強さは、



第3.3.9図 MY-I の Cole-Cole プロット

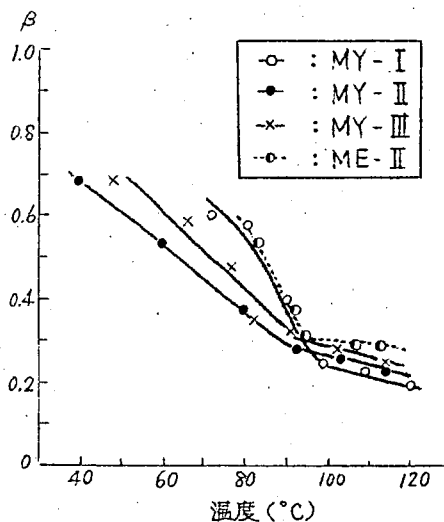


第3.3.10 図 MY-I の高温部吸収の緩和時間の検討

域以下の低温から温度が上昇して転移域に入ると、まず A_1 群のみに配向自由度が与えられ、他は依然として強い束縛エネルギーにより凍結されている。さらに温度が上ると A_1 群の粘性的束縛は弱まり緩和時間は短くなるが、 A_2 群にも配向の自由度が与えられる。 A_2 群の緩和時間は A_1 群より大である。したがって全体の平均についてみると緩和時間はあまり変化していないことになる。転移域ではこのような過程を経て凍結から解放されていく結果、外見上 τ の温度変化は転移域以上の温度領域におけるよりもはるかに小となるであろう。Cole-Cole の円弧から求めたパラメータ β と温度の関

係は第 3.3.11 図のようになる。転移域では、高温になるにつれて緩和時間の分布が広がっていくことがわかる。この結果からも上の考え方は妥当と思われる。

周知のように通常の有極性物質においては、温度上昇とともに緩和時間の分布は狭くなるがこれに対してポリエチレンテレフタレートの誘電転移域における β のこのような変化は特異なものといえよう。



第 3.3.11 図 β と温度との関係

第 3.3.4 節 結晶化の影響

第 3.3.7 図に示した各種試料間の $\Delta\epsilon$ の温度変化の比較からつぎのことがわかる。

(1) 同一系列の試料では結晶化度の低いものほど誘電転移域は低温側にずれる。

この現象は、熱膨脹⁶⁸⁾の測定から認められているところの二次転移点と結晶化度との関係と同様である。無定形領域はその運動を阻止しようとする束縛を結晶領域から受けており、結晶化度の低い試料ほどこの束縛は弱く、そのためより低温で無定形領域中の極性基の配向が可能になるためであろう。

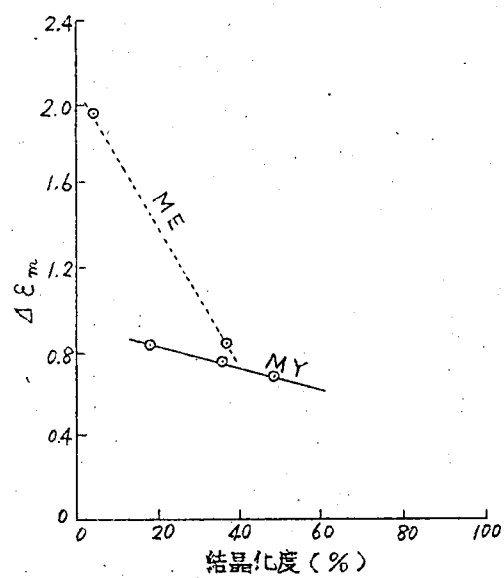
(2) 結晶化度の低い試料(MY-II, MY-III, ME-I)の $\Delta\epsilon$ は、誘電転移域の高温側では温度上昇にともなう減少が著しい。

Onsager-Kirkwoodの式(3.1.1式)からわかるように $\Delta\epsilon$ は $\frac{n}{T}$ にはほぼ比例するが、転移域の高温側の $\Delta\epsilon$ の低下は $\frac{1}{T}$ の効果以上に著しい。熱膨脹、比熱の測定から、無定形領域の多い試料では二次転移域をすぎた高温側で顕著な結晶化が起ることが認められている^{68), 69)}ので、上の現象は結晶化の進展にともなう無定形領域の減少による結果と考えられる。無定形領域の多い試料ほど $\Delta\epsilon$ の減少のしかたが著しくなることも結晶化現象と一致する。

(3) 同一系列の試料では $\Delta\epsilon$ の極大値は結晶化度の低いものほど大きい。

高温側の結晶化現象は二次転移域を過ぎてのちに起ると仮定すれば、 $\Delta\epsilon$ の極大値は高温部吸収に寄与する極性基のすべてが凍結から解放され終えた状態での極性基濃度にはほぼ比例する。したがって(3)の現象は定性的には無定形領域中の極性基が高温部吸収に寄与することを示すものである。 $\Delta\epsilon$ の極大値 $\Delta\epsilon_m$ と結晶化度との関係は第3.3.12図のようになる。結晶化度が等しい場合、マイラフィルムの方がメリネックスより $\Delta\epsilon_m$ が小さい傾向がある。これは無定形領域中の分子運動の束縛が延伸によって強められるためと考えられる。

以上の諸結果はいずれも直接あるいは間接的に、高温部吸収に寄与するのは無定形領域中の極性基であることを意味する。



第3.3.12図 $\Delta \epsilon$ と結晶化度の関係

第 3. 4 章 結晶性高分子絶縁材料の誘電特性〔Ⅱ〕

三ふつ化塩化エチレン樹脂¹³⁾

第 3. 4. 1 節 試 料

試料は平均分子量 110,000 の熱処理条件を異にする 3 種の成形品で厚さは約 2 mm である。第 3. 4. 1 表に各試料の熱処理条件、密度および結晶化度を

第 3. 4. 1 表 試料の概要

試料番号	熱 処 理 条 件	密度(g/cm^3)(23℃)	結 晶 化 度(%)
I	融点から徐冷	2.127	49
II	融点から室温に急冷	2.125	45
III	融点から -30℃ に急冷	2.118	33

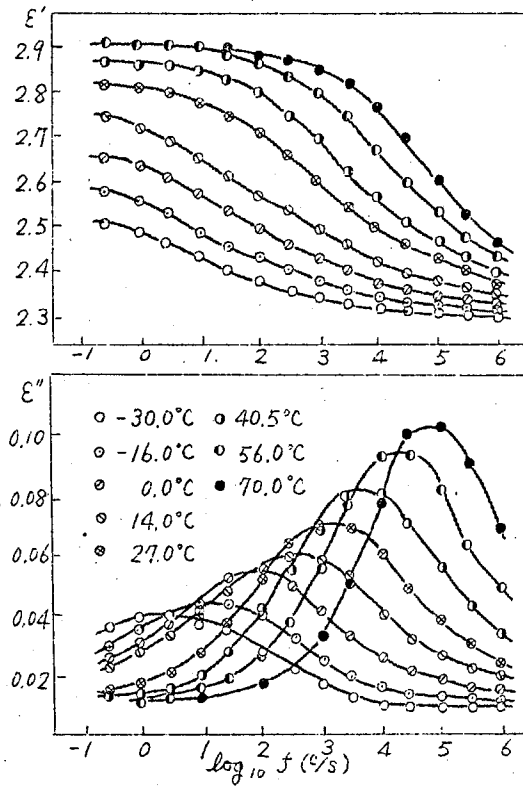
示す。結晶化度とは(3.3.1)式に準じて密度から計算された値で ρ_c および ρ_A としては西岡の報告⁶⁹⁾による値, $\rho_c = 2.156$, $\rho_A = 2.100$ (23℃)を採用した。

第 3. 4. 2 節 2 種の誘電吸収

代表として最も結晶化度の高い試料 I の温度をパラメータとする周波数特

(脚注) 大阪金属工業株式会社 久保内良彦氏より提供を受けた。

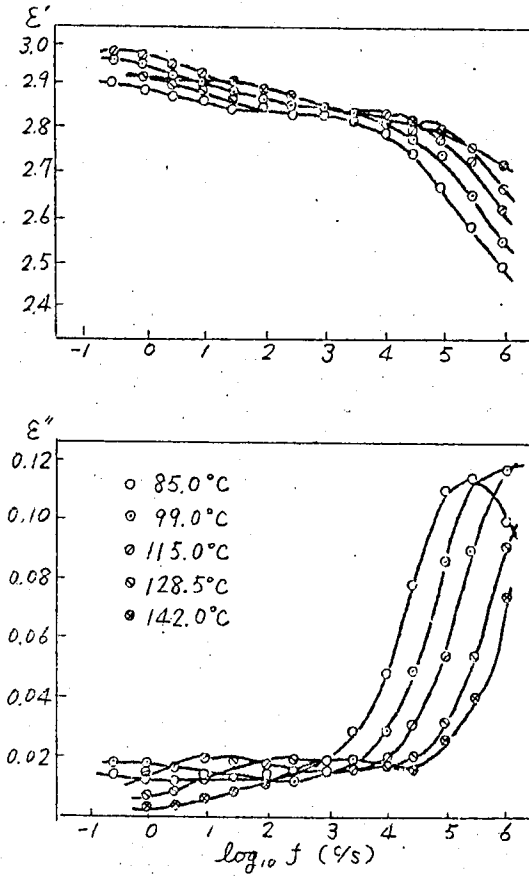
性を第3.4.1図に示す。第3.4.1図(a)のように -30°C で約3%付近に認められ温度上昇とともに比較的顕著に高さを増しながら高周波側に移動する ε'' の極大と、第3.4.1図(b)のように約 100°C でようやく測定周波数



第3.4.1図 試料Iの周波数特性
(a) 低温部吸収

範囲の低周波側に認められ、温度上昇とともに高さはほとんど変化することなく急速に高周波側に移動する小さい ε'' の極大とがある。前者を低温部吸収、後者を高温部吸収とよぶ。急冷試料の誘電特性もこれと極めてよく似ているが、 ε'' の極大値は徐冷試料より大きい。

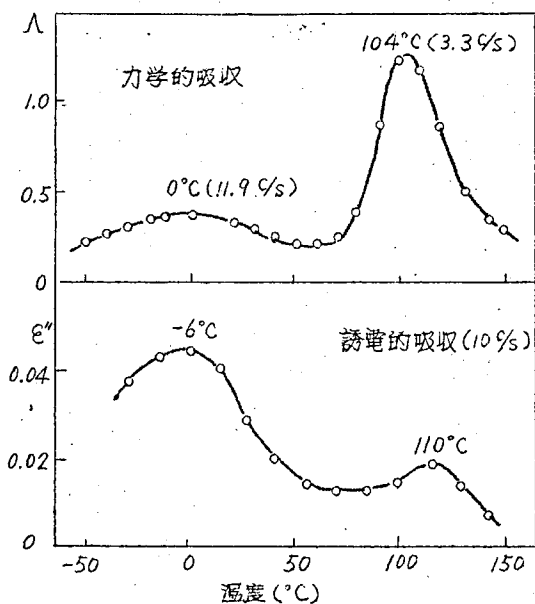
一方粘弾性においても損失の温度特性に2種の吸収が認められている⁷⁰⁾。同程度の周波数で力学的吸収⁷⁰⁾と誘電的吸収とを比較すると、第3.4.2図



第3.4.1図(b) 高温部吸収

のように吸収極大の温度は大体一致する。

低温部吸収および高温部吸収について $\log f_m$ と $1/T$ との関係を求めると第3.4.3図のようになる。結晶化度の差に無関係に両方の吸収の f_m はそれぞれ同一の直線上にのることがわかる。Eyring-Kauzmannの方法で緩和過程の活性過熱 ΔH^* および ΔS^* を求めると第3.4.2表のようになる。高温部吸収の ΔH^* , ΔS^* はともに低温部吸収よりかなり大きく、周囲分子から強い束



第3.4.2図

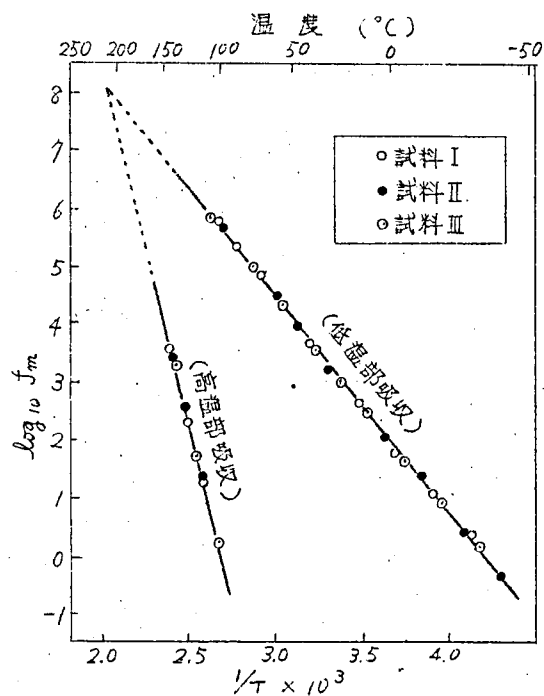
誘電的損失と力学的損失の比較

縛を受けている極性基の配向に基づくものと思われる。

第3.4.3節 低温部吸収

a. 結晶化度の影響

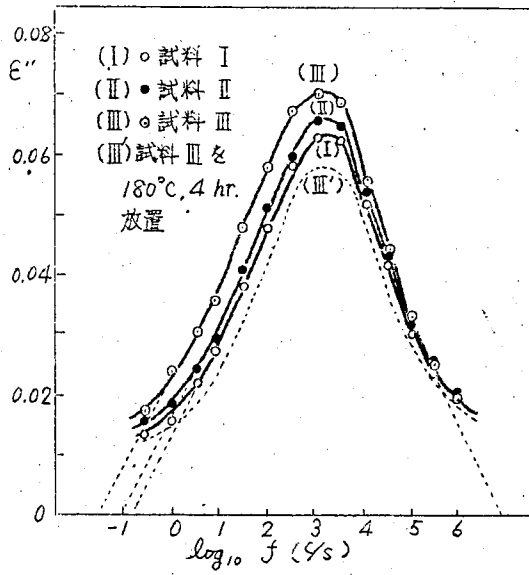
第3.4.4図は3種の試料の23°Cにおける低温部吸収の比較，第3.4.5図は第3.4.4図の各曲線下の面積から求めた $\Delta\epsilon$ に比例する量 A と結晶化度との関係である。これらの結果から，無定形領域の量に比例して分散の大きさが大きくなることがわかる。第3.4.4図の破線は試料Ⅲを，さらに180°Cで4時間加熱後再測定した結果であり，これからも結晶化の増大にともなって分散が小さくなることがわかる。



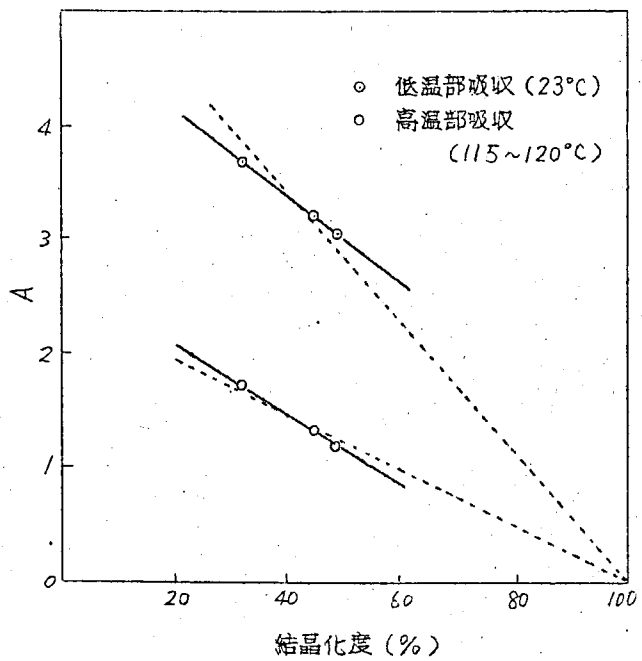
第3.4.3図 f_m と温度の関係

第 3. 4. 2 表 低温部吸収および高温部
吸収の ΔH^* および ΔS^*

誘電吸収の種類	ΔH^* (kcal/mol)	ΔS^* (cal/deg/mol)
低温部吸収	16.8 (0℃)	12.1 (0℃)
高温部吸収	57.0 (120℃)	94.2 (120℃)



第3.4.4図 各種試料の低温部吸収の比較 (23°C)

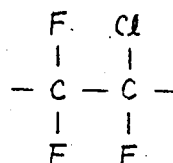


第3.4.5図 異常分散の大きさと結晶化度の関係

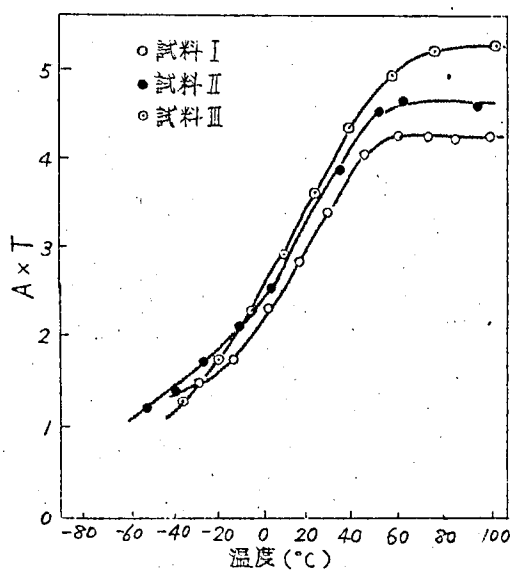
これらの結果は Hartshorn ら⁴⁶⁾、阿部ら⁷¹⁾の結果と大体一致している。三ふつ化塩化エチレン樹脂の構造単位は第3.4.6図のとおりであり、低温部吸収は無定形領域中の Cl 基によるものと推定される。

b. 誘電転移

$A \times T$ (T は絶対温度) の温度依存性を第3.4.7図に示す。第3.3.4節で述べたように $\Delta E \times T$ が配向にあずかる極性基数に比例する量と考



第3.4.6図 三ふつ化塩化エチレン樹脂の構造単位



第3.4.7図 $A \times T$ と温度の関係

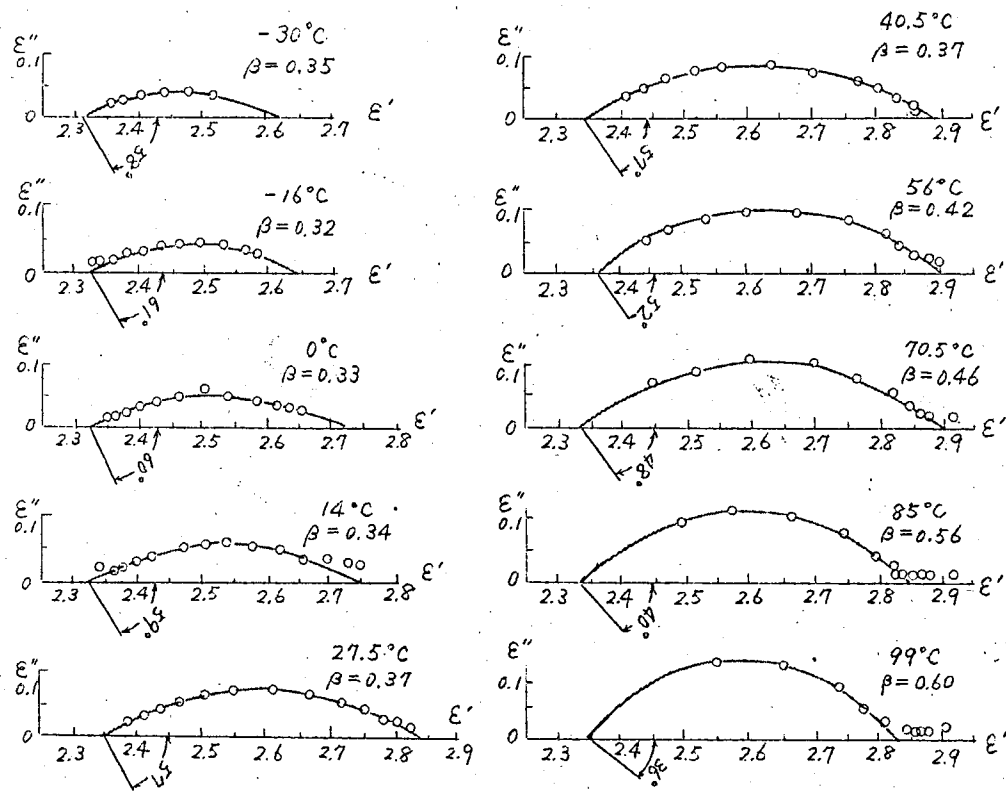
えられる。結晶化度の低い試料ほど曲線が低温側にずれ、絶対値が大きい。これはポリエチレンテレフタレートについて述べた誘電転移現象と同じ結果であり、同様の説明がなりたつ。たゞ転移域が広く、 -50 以下 $\sim +60^{\circ}\text{C}$ にわたっている点が異なっている。核磁気共鳴吸収では $-30 \sim 100^{\circ}\text{C}$ にわたる広い温度領域で吸

収幅のゆるやかな低下が認められており⁶⁹⁾、このような現象と関係があるものと思われる。熱膨脹または比熱の測定から求められる二次転移点は測定者

によって大幅に異なって一定していない（第3.5.1節参照）。

c. 緩和時間の分布

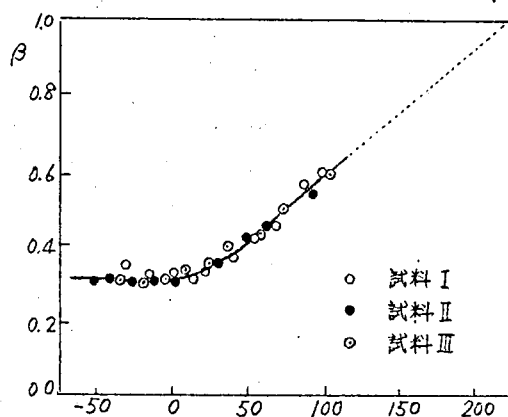
ϵ' と ϵ'' の関係は第3.4.8図のように Cole-Cole の円弧則を満足する。



第3.4.8図 試料Iの Cole-Coleプロット

この関係から求めたパラメータ β の温度変化は第3.4.9図のとおりである。

第3.4.9図 β と温度の関係



約20℃まではほぼ一定、それ以上になると一般の有極性物質と同様温度上昇とともに分布の幅は狭くなる。

第3.4.4節 高温部吸収

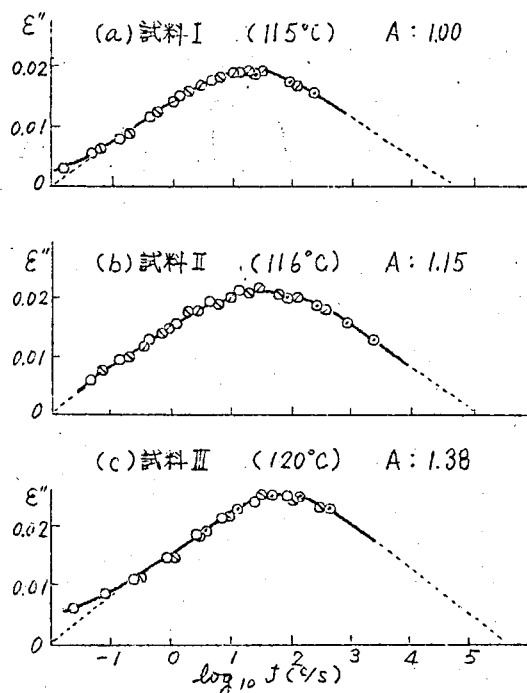
三ふつ化塩化エチレン樹脂の極基性は α 1基のみと考えられるにもかかわらず、高温部にも誘電吸収が認められることは極めて興味深い。その生因として、(1)結晶領域中の極性基の配向、(2)界面分極現象、(3)束縛状態の異なった無定形領域中の極性基の配向、などが考えられる。つぎにこれについて検討する。

第3.4.1図(b)からわかるように、高温部吸収は小さく幅広い上に高周波側では低温部吸収と重なるので、このまゝでは試料間の比較がしにくい。そ

ここで Ferry らの方法^{72), 73)} に準じて誘電損率の "master curve" を求めると第 3.4.10 図 (a), (b) および (c) のようになる (脚注)。これら各曲

第 3.4.10 図

高温部吸収の合成曲線



線下の面積から求められた $\Delta\epsilon$ に比例する量 A と結晶化度との関係は第 3.4.5 図に併記されている。低温部吸収の場合と同様無定形領域の量にほぼ比例して $\Delta\epsilon$ は増大する。これは、高温部吸収が結晶領域中の極性基によるものでないことを意味する。

また、この樹脂は見方によれば結晶領域と無定形領域とからなる混合体であり、それぞれの領域の誘電率および導電率は一般に異なるであろうから、界面分極の可能性も考えられる。100°C における体積抵抗率は $10^{15} \sim 10^{16}$ (脚注) 緩和時間の分布の温度変化はほとんどないものと仮定した。

$\Omega \text{ cm}$ 以上⁷⁴⁾であり、この値は導電率の高い方の領域、すなわち一般には無定形領域の体積抵抗率と同程度と考えることができる。^(脚注) この値を用いてWagner⁷⁵⁾の複合体論に基づいて界面分極の緩和時間で、を計算すると大体 $10^3 \sim 10^4$ 秒となり、高温部吸収の緩和時間の実測値より3~4桁長い。したがって界面分極によるものとも考えにくい。

一方、一般に隣接極性基の相互作用の増大、あるいは架橋頻度の増加によって、極性基の配向に要する活性化熱は大となる傾向がある。たとえばテトラリン40%を含む塩化ビニル樹脂の活性化熱は30 kcal/molであるのに対し、その量が8%に減じると64 kcal/molに増大し⁷⁶⁾、また架橋頻度の増加の効果は第3.2章に述べたとおりである。これらの場合には誘電吸収の位置は低周波側に移動する。高分子中の結晶領域は架橋点の集合と同様に考えることができるから、結晶領域が存在すれば無定形領域の一部にこれと類似の効果を与えることが予想される。

以上の結果から、高温部吸収は、低温部吸収を生じる極性基よりも強く束縛された特殊な無定形領域中に存在する極性基によるものと推定される。Schmieder, Wolf⁷⁰⁾は結晶領域には含まれた無定形領域中に分子鎖の緊張された領域が存在し、これが粘弾性における高温部吸収に寄与すると考えている。第3.4.2図に示したように誘電的吸収と力学的吸収の位置が大体一致していることから両者の機構的な対応が予想される。また、第3.4.3図に示した2直線を、高温側に外挿するとその交点は大体融点(216°C)と一致し、融点以上では二つの吸収が一つになることがわかる。このことから、上のような特殊な無定形領域は結晶領域の存在と関係あるものと考えら

(脚注)

結晶領域は無定形領域と同程度またはそれ以下の濃度と考えられる。

れる。

このような性質のものであれば、高温部吸収の $\Delta\epsilon$ は結晶化度が 0 および 100% のところで零となり、その中間で極大値を示すはずである。実際には、高温部吸収が観測される温度が比較的高いために、無定形領域の多い試料では測定中に結晶化が進む結果、これを確認することは極めて困難である。

第3.5章 高分子絶縁材料の誘電特性と転移現象 との関係

第3.5.1節 試料

第3.5.2節の測定に用いた四ふつ化エチレン樹脂は日本バルカ社製の厚さ0.2 mmのフィルム状のものである。この試料の室温における ϵ' および $\tan \delta$ の周波数特性は第3.5.1表のとおりで、周知のように無極性であることを示している。したがって ϵ' の温度変化の測定には第3.5.1表に示されているどの周波数を用いてもよい。

第3.5.3節の測定に用いた試料は6種の有極性高分子である。第3.5.2表に試料の種類および概要を示す。厚さはいずれも約0.2～2 mmである。

PVAc, PS^(脚注) および PMMA は非晶性高分子, PVDC, PET および PTFCE は結晶性高分子である。第3.5.2表の二次転移点とは比熱, 熱膨脹等の測定によって得られている値である。PTFCEの二次転移点についてはいろいろ説があり, $47^{\circ}\text{C}^{79)}$, $-20^{\circ}\text{C}^{79)}$, -80°C 以下⁸⁰⁾ などと広い温度範囲にわたり測定者によって異なった値が報告されている。

(脚注)

PS は従来無極性と考えられていたが, 弱い極性を示すことがこの実験からあきらかになった。

第3.5.1表 第3.5.2節の測定に用いた試料の

ϵ' および $\tan \delta$ の周波数特性 (20℃)

項目	周波数 0.3c/s	1	3	10	30	100	300	1kc/s	3	10	30	100	300	1Mc
ϵ'	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10	2.10
$\tan \delta \times 10^4$	—	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	3

第3.5.2表 第3.5.3節の測定に用いた試料の種類、

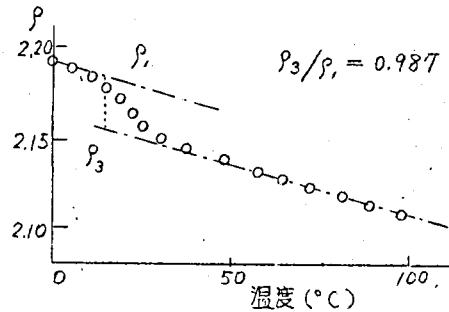
組成・品質の概要および二次転移点

試料の種類	記号	組成, 品質	二次転移点 (℃)
ポリビニルアセテート	PVAc	樹脂 100%	28~30 ⁷⁷⁾ , 78)
ポリスチレン	PS	樹脂 100%	80~105 ⁷⁸⁾
ポリメチルメタアクリレート	PMMA	樹脂 100%	60~105 ⁷⁸⁾
塩化ビニリデン-塩化ビニル 共重合物	PVDC	塩化ビニリデン 80 部 塩化ビニル 20 部の樹 脂に可塑剤 5 部を含む	— ⁷⁷⁾
ポリエチレンテレフタレート	PET	第3.3.1節のME-I	69(無定形), 81(結晶化) ⁶⁸⁾
三ふつ化塩化エチレン樹脂	PTFCE	第3.4.1節の試料I	—

第 3. 5. 2 節 四ふつ化エチレン樹脂の誘電特性と室温転移点との関係⁸¹⁾

第 3. 5. 1 図は温度変化の速さ約 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で求められた四ふつ化エチレン樹脂の比重と温度の関係、第 3. 5. 3 表は種々の温度領域における平均線膨脹係数 α である。^(脚注)よく知られて

いる室温付近の転移がこの試料についても明瞭に認められる。



第 3. 5. 1 図 比重の温度変化

(脚注)

電気試験所 樫村寿雄, 丹野博
実阿氏の測定による。⁸¹⁾

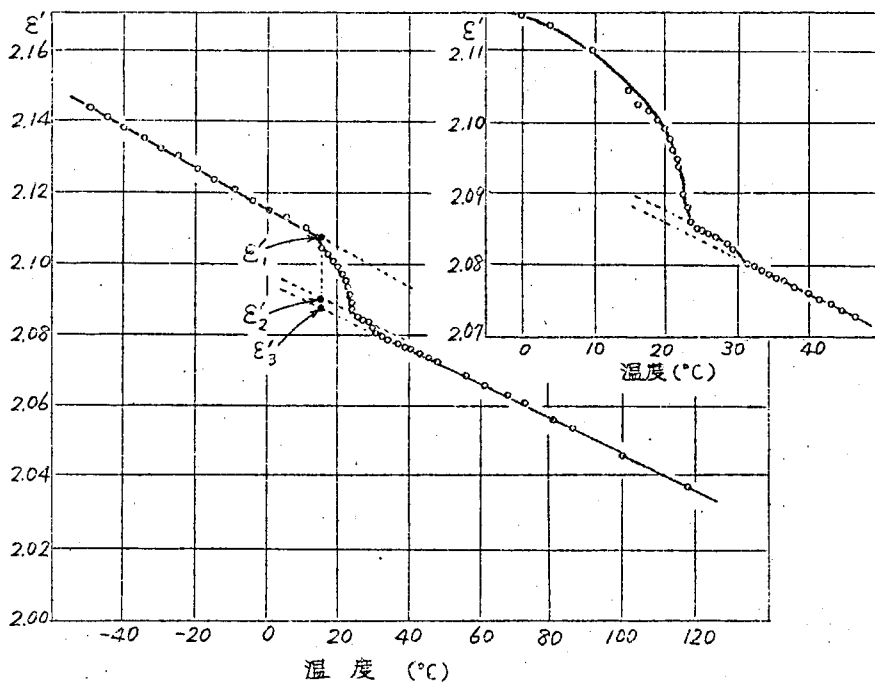
第 3. 5. 3 表 種々の温度領域における平均線膨脹係数

温度領域 ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha \times 10^5$	温度領域 ($^{\circ}\text{C}$)	$\alpha \times 10^5$
0 ~ 10	1 2.0 9	0 ~ 100	1 4.3 4
0 ~ 20	1 6.6 9	0 ~ 120	1 3.9 3
0 ~ 25	2 1.1 1	25 ~ 50	1 0.0 3
0 ~ 30	2 1.5 1	25 ~ 75	1 0.8 1
0 ~ 50	1 8.0 8	25 ~ 100	1 0.8 4
0 ~ 75	1 5.0 5	50 ~ 100	1 0.9 5

(備考) α は次式によって求められた値である。

$$\alpha = \frac{V - V_s}{3V_s(T - T_s)}$$

こゝで T_s および T はそれぞれ各温度領域の低温側および高温側の温度, V_s および V はそれぞれ T_s および T における比容積である。



第3.5.2図 ϵ' の温度変化

第3.5.2図は温度変化の速さ約 $0.3^\circ\text{C}/\text{min}$ 、周波数 3c/s で求めた ϵ' と温度との関係である。ただし誘電率の算定には各温度での電極および試料の熱膨脹の影響を考えに入れて、実測静電容量から算出されたものである。
(脚注)

温度を昇降させたのちも電極の付着状態に異状が認められなかったので電極は試料とともに膨脹，収縮していると考え，任意の温度 $T^\circ\text{C}$ における ϵ' は次式によって算出した。

$$\epsilon' = C \times \frac{3.6 \pi d_s}{A_s} \times \frac{1 + \alpha(T - T_s)}{1 + 2\alpha(T - T_s)}$$

ここで， C = 任意の温度における静電容量 (F)， T_s = 基準温度 ($^\circ\text{C}$)^{*}

ϵ' は温度上昇にともないほぼ直線的に減少するが、 20°C 付近と 30°C 付近に誘電転移が観測される。これは熱膨脹、比熱等の測定⁸³⁾ から認められている室温付近の二つの転移点に一致している。密度変化を通じてこのような関連が生じていることをつぎに示す。

Clausius - Mosottiによれば無極性物質の ϵ' と密度 ρ との間にはつぎの関係がなりたつ。

$$\frac{4\pi}{3} N \alpha_p = \frac{\epsilon' - 1}{\epsilon' + 2} \frac{M}{\rho}$$

ここで N = Avogadro 数, α_p = 分極率 M = 分子量, である。

第 3.5.2 図で ϵ' が直線的に変化する三つの部分を 15°C に外挿して得られる ϵ' の値をそれぞれ ϵ'_1 , ϵ'_2 および ϵ'_3 とし, それに対応する状態の密度を ρ_1 , ρ_2 および ρ_3 とする。添字 1 は -50°C から温度を上昇させてきてまだ転移が起らない状態, 添字 2 は第一の転移が起ったのちの状態, 添字 3 は第一, 第二の転移が起ったのちの状態を示すわけである。 ϵ' と $(\epsilon' - 1) / (\epsilon' + 2)$ との関係は第 3.5.4 表のようになる。したがって (3.5.1) 式から $\rho_2 / \rho_1 = 0.989$, $\rho_3 / \rho_1 = 0.987$ となり, 20°C 付近

* d_s , A_s = それぞれ基準温度における試料の厚さ (cm) および主電極の面積 (cm^2), α = 線膨脹係数である。

テフロン[®]の α は厳密には温度によつて変化するので, 計算を簡単にするためにつぎの三つの温度範囲における平均の α を用いた。すなわち $0 \sim 25^\circ\text{C}$, $25 \sim 100^\circ\text{C}$ の範囲については第 3.5.3 表の値を採用し, $25 \sim -50^\circ\text{C}$ の範囲については Kirby⁸²⁾ の測定値 1.35×10^{-4} を採用した。

第 3. 5. 4 表 $(\varepsilon' - 1) / (\varepsilon' + 2)$ の値

ε'	$\varepsilon'_1 = 2.107$	$\varepsilon'_2 = 2.090$	$\varepsilon'_3 = 2.088$
$(\varepsilon' - 1) / (\varepsilon' + 2)$	0.2695	0.2665	0.2661

の第一の転移で 1.1%, 30℃ 付近の第二の転移をも含めれば約 1.3% の膨脹が起ったことを示している。一方第 3. 5. 1 図の密度～温度曲線から求めた値が 0.987 であるから, 誘電率の温度変化から求めた値と一致する。これは四ふつ化エチレン樹脂のような無極性物質では Clausius - Mosotti の式が成立し, 誘電率の温度変化は密度の温度変化のみによって支配されることを示している。

このことは次の結果からも実証される。

Clausius - Mosotti の式から誘電率の温度係数について次式が導かれる。⁴⁷⁾

$$d\varepsilon' / dT = -\alpha (\varepsilon' - 1) (\varepsilon' + 2) \quad (3.5.2)$$

20℃ および 30℃ の転移域をさけて, 50℃, -20℃ における $d\varepsilon' / dT$ から α を求めて熱膨脹の実験から得られた値と比較すると第 3. 5. 5 表のようになる。両者がかなりよく一致していることがわかる。

第 3. 5. 5 表 ε' の温度変化から求めた線膨脹係数と熱膨脹から求めた線膨脹係数

温度 (℃)	$d\varepsilon' / dT$	(3.5.2) 式から求めた α	熱膨脹から求めた α
50	-4.9×10^{-4}	1.12×10^{-4}	1.08×10^{-4}
-20	-5.6×10^{-4}	1.21×10^{-4}	1.15×10^{-4}

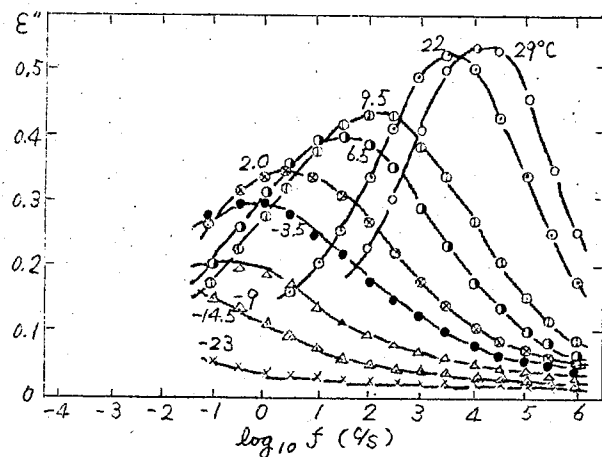
第3.5.3節 有極性高分子の誘電特性と二次転移点 との関係^{77), 84)}

a. 二次転移点付近における結晶性および非晶性高分子の誘電特性

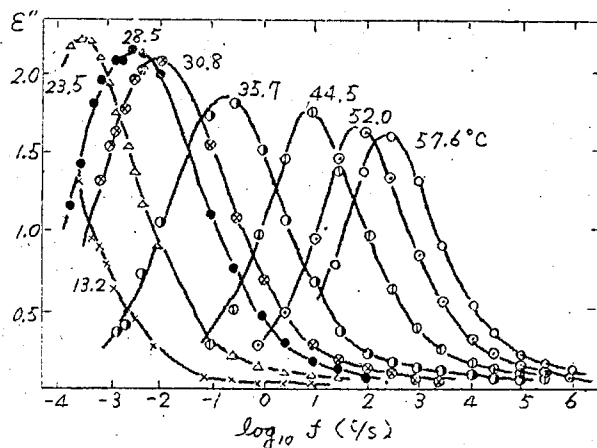
PET および PTFCE についてはそれぞれ第3.3章および第3.4章に述べたように、二次転移点付近で主鎖の運動に関与する極性基による誘電転移現象が認められる。他の4種の試料においては、2種以上の誘電吸収が認められる場合が多いが、^{55), 85), 86)} このうち主鎖の運動に関与すると考えられる誘電吸収のみに注目して、二次転移点付近における誘電損率の周波数特性の温度変化を示すと第3.5.3図～第3.5.6図のようになる。PMMAについては2種の吸収が示されているが、低周波側の吸収が主鎖の運動に係るものであり、高周波側の吸収は側鎖極性基の配向によるものとして知られている^{86), 87)}。これらの結果から求めた $\Delta\epsilon$ に比例する量 A および f_m と温度との関係は第3.5.7図のとおりである。

結晶性高分子はいずれも明瞭な誘電転移を示す。異常分散の大きさが極大値の $1/2$ になる温度を誘電転移点と定義すると、誘電転移点は PTE では約 68°C 、PVDC では約 -10°C 、PTFCE では約 -20°C となる。これと第3.5.2表との比較から PET および PVDC については誘電転移点と二次転移点とが極めてよく一致することがわかる。PTFCE の誘電転移点は Boyer⁷⁹⁾ が熱膨張の測定から求めた二次転移点に近い。またこれら結晶性高分子の誘電転移点における緩和時間は約1000秒以下である。

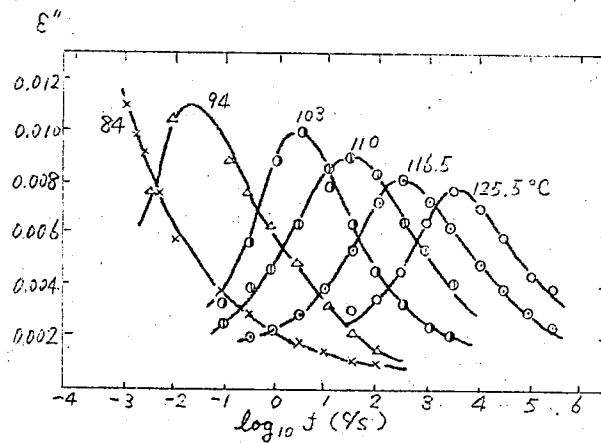
非晶性高分子においては二次転移点付近では誘電転移現象が認められない。誘電転移点が存在するとしても二次転移点よりも十分低い温度領域であり、その温度における緩和時間は10000秒以上の長いものと推定される。



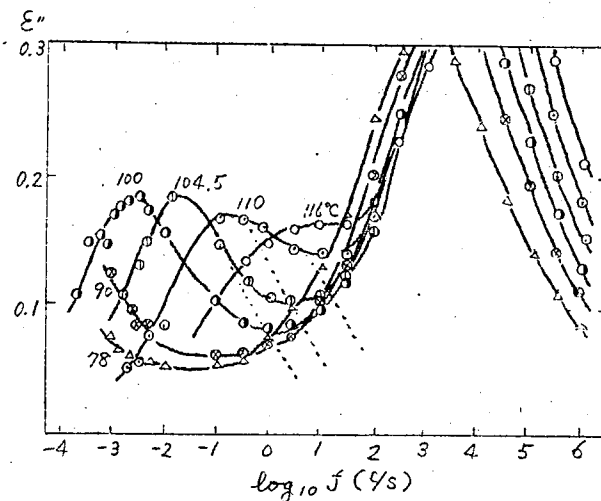
第 3.5.3. 図 PVDC の ϵ'' の周波数特性



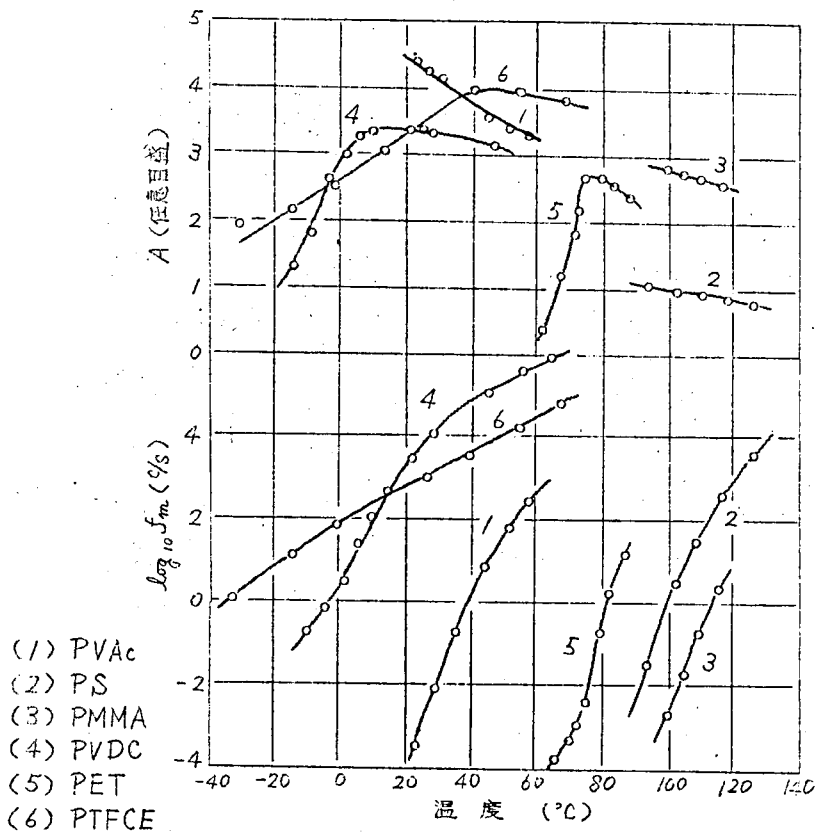
第 3.5.4. 図 PVAc の ϵ'' の周波数特性



第 3.5.5 図 PS の ϵ'' の周波数特性



第 3.5.6 図 PMMA の ϵ'' の周波数特性



第3.5.7図 Aおよび f_m と温度の関係

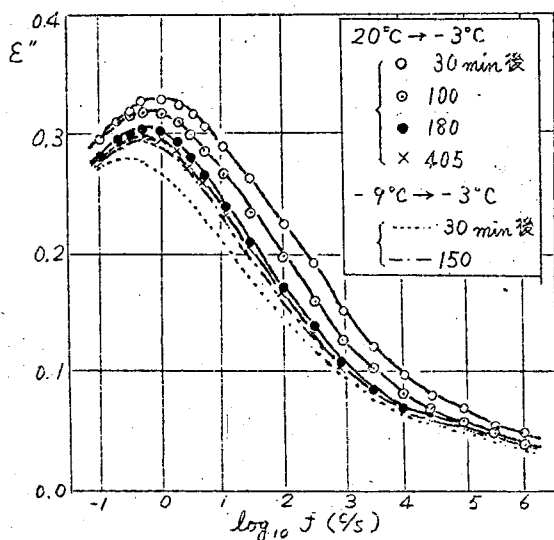
b. 誘電特性からみた二次転移点の解釈

高分子材料の二次転移点とは本質的にはガラスの転移点と同じと考えられているが、これが熱力学的意味での真の二次転移点かあるいは見掛けのものにすぎないのかについては議論の多いところである。熱膨張の測定から求められる二次転移点が温度上昇速度の遅速に依存すること、あるいは交番応力のもとで求められる動弾性率の急変温度が測定の周波数に依存することなどから、従来、高分子の二次転移点は見掛けのものにすぎず、系の平衡到達速度

と測定の“時間尺度 (time scale)” とが 同程度になる温度であるとの考え⁸⁸⁾ が支配的であった。誘電特性についても, Kauzmann⁸⁹⁾ は緩和時間が数分~1 時間程度になる温度が二次転移点に相当することを, 多くの非晶性高分子について示している。

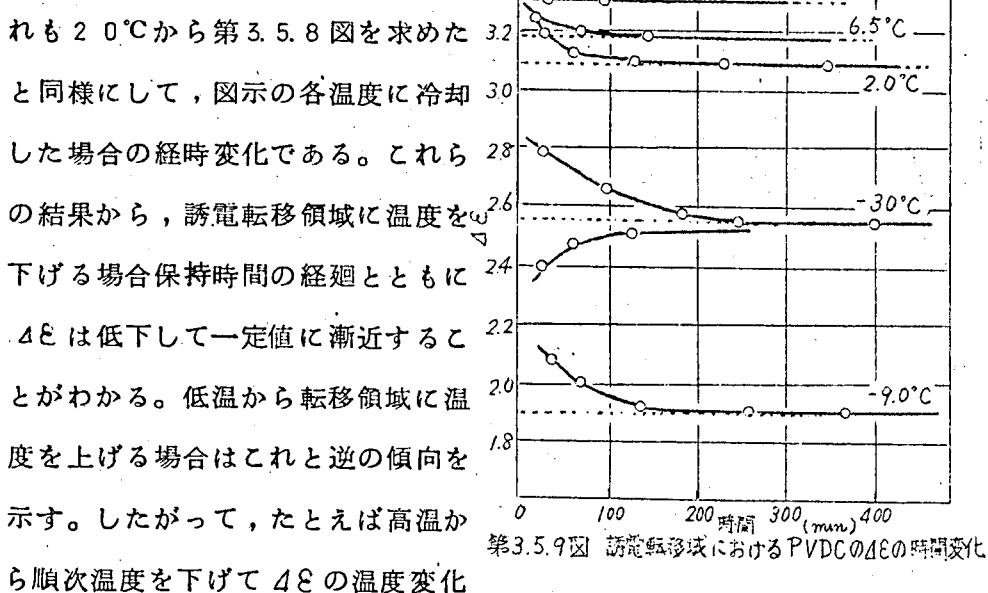
しかし結晶性高分子に認められるような誘電転移は, 第 3.3.3 節に示したように束縛エネルギーの増大による極性基の凍結, あるいは隣接極性基の相互作用の変化にともなうセグメント内の合成双極子能率の変化等によるものと考えられる。したがって, 結晶性高分子において二次転移点と誘電転移点とが一致する事実は, 二次転移点において分子内部のこのような本質的な変化が起っていることを示していて, 二次転移点が測定の“時間尺度” のみに依存するものでないことを意味するものと思われる。こゝで誘電転移点の時間依存性をあきらかにしておくことは, 緩和現象との区別をより明確にするためにも必要であろう。

1 例として, 誘電転移域における PVDC の誘電吸収の時間変化を第 3.5.8 図に示す。⁸⁵⁾



第 3.5.8 図
誘電転移域における PVDC
の誘電吸収の時間変化

第3.5.8図は試料温度を 20°C から -30°C に低下させ試料温度が一定になったのち誘電吸収の経時変化、および -9°C から短時間で -3°C に上昇させ試料温度が一定になったのちの誘電吸収の経時変化である。第3.5.9図は⁸⁵⁾種々の温度における $\Delta\epsilon$ の時間変化である。 -3°C の曲線は第3.5.8図の結果に対応するもの、他の曲線はいず



を求める場合、測定温度で試料を保持する時間が長いほど、誘電転移点は高温側にずれることになる。この傾向は二次転移点と温度変化の速さあるいは測定周波数との周知の関係とは全く逆である。

以上の諸結果から高分子材料のいわゆる二次転移現象には緩和現象として説明できる見掛けのものと、分子の配位等内部状態の変化をとまなう本質的なものに分類できることがあきらかになった。誘電的に見れば、非晶性高分子では主として前者の効果が、結晶性高分子では後者の効果がそれぞれ支配的であるものと推定される。

第3.6章 総 括

以上の研究によって得た成果を要約すればつぎのとおりである。

(1) 架橋ポリエステル樹脂においては3種の誘電吸収が認められた。

(2) 架橋ポリエステル樹脂の最高温部吸収は高温時に超低周波領域でイオン伝導と重なって観測されるものであり、高分子材料について従来から知られている誘電吸収現象とは外見上異なっているので、界面分極と極性基の配向分極との両面からその生因を検討し、後者であることをあきらかにした。

(3) 架橋ポリエステル樹脂の組成および架橋頻度の異なった試料間の緩和時間および異常分散の大きさ等に基づいて3種の誘電吸収機構を考察し、低温部吸収は鎖端部OH基等比較的自由に配向できる極性基によるもの、最高温部吸収は架橋点に近接したエステル結合によるもの、高温部吸収はそれ以外の架橋間の極性基によるものと推定した。

(4) 不飽和酸と当量のスチレン単量体で架橋させたポリエステル樹脂において、ジエチレングリコールの一部をプロピレングリコールで置換した場合の誘電特性の変化を検討し、分子内に極性基をもたない二価アルコール類を使用すれば、高温部吸収の大きさを減じ実用上誘電特性が改善できること、ならびに側鎖の有無によって誘電吸収を生じる周波数領域が変わることをあきらかにした。

(5) 架橋ポリエステル樹脂において、マイレン酸を種々の割合でフタル酸またはアジピン酸と置換した試料の誘電特性の相互比較から、一般には飽和酸の含有率が増せば最高温部吸収の大きさは減少するが、逆に高温部吸収の大きさが増大することをあきらかにした。たゞし例外として、アジピン酸を

用いた試料でその含有率が低く架橋が比較的密の場合には，アジピン酸量が増しても高温部吸収の大きさは増大せず，最高温部吸収の大きさのみが低下し，全体として誘電特性が改善されることがあきらかになった。

(6) マイレン酸 6，アジピン酸 4，ジエチレングリコール 10 の割合からなる不飽和ポリエステルを種々の量のスチレン単位体で架橋させたポリエステル樹脂について， ϵ_s ， $\Delta\epsilon$ ， f_m ， σ_{dc} 等とスチレン量との関係を求めスチレン量が不飽和酸と当量以下の場合とそれを超える場合とでこれら諸性質のスチレン量依存性が著しく変わることを見出し，当量の場合が最も架橋が密であることをあきらかにした。

これらの結果から，超低周波領域を含む広帯域誘電特性は架橋ポリエステル樹脂のような網目構造を有する複雑な高分子絶縁材料の構造解析に役立つことがあきらかになった。（以上 第 3.2 章）

(7) 従来非常に高い温度でのみ観測されていたポリエチレンテレフタレートの高温部吸収を，超低周波測定によって低温まで拡張観測した結果，二次転移域では顕著な誘電転移現象を呈し，常温では高温部吸収がほとんど消滅することを見出した。

(8) ポリエチレンテレフタレートの誘電転移域における緩和時間およびその分布の温度依存性が従来の高分子材料と異なることを示し，その特異性について考察し，誘電転移機構をあきらかにした。

(9) 延伸状態および熱処理条件の異なった計 5 種のポリエチレンテレフタレートの $\Delta\epsilon$ の温度依存性を比較し，結晶化度が低く延伸しない試料ほど誘電転移域が低温側に移り， $\Delta\epsilon$ の極大値が大きく，さらに，転移域をすぎた高温側では結晶化が進むために $\Delta\epsilon$ が著しく低下することをあきらかにした。この結果と ΔH^* および ΔS^* に関する考察とから，高温部吸収に寄与する極性

基は無定形領域中のエステル結合であるとの結論を得た。

これらの結果から、ポリエチレンテレフタレートの高温部吸収現象の詳細な様相がはじめてあきらかになり、同時に超低周波誘電特性の温度変化から二次転移点の決定、熱処理効果の判定などできることがあきらかになった。
(以上 第3.3章)

(10) 三ふつ化塩化エチレン樹脂においては、従来から知られている低温部吸収のほかに高温部にも吸収があることがあきらかになった。

(11) 三ふつ化塩化エチレン樹脂の低温部吸収は、 -50°C 以下から $+60^{\circ}\text{C}$ にわたる広い温度領域で誘電転移現象を呈することを見出し、その結晶化度依存性がポリエチレンテレフタレートと同様であることを結晶化度の異なる3種の試料間の比較からあきらかにした。

(12) 三ふつ化塩化エチレン樹脂の極性基は1種であるにもかかわらず2種の誘電吸収を示す原因をあきらかにするために、 ΔH^* および ΔS^* の大きさ、体積抵抗率、結晶化度の異なる3種の試料の $\Delta\epsilon$ の比較、力学的吸収と誘電的吸収との対応などから高温部吸収の生因を検討し、高温部吸収は結晶領域によって強く束縛された無定形領域中の特殊な部分にある $\text{C}=\text{O}$ 基によるものと推定した。

これらの結果から、三ふつ化塩化エチレン樹脂の誘電特性の詳細があきらかになった。(以上 第3.4章)

(13) 四ふつ化エチレン樹脂の誘電転移点が、熱膨脹または比熱の測定から結晶構造の変化として知られている室温転移点と一致することを見出し、誘電率の温度変化と熱膨脹との比較から誘電転移は密度変化のみに依存することをあきらかにした。

(14) $1.0^{-4} \sim 1.0^6 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$ にわたる広帯域誘電特性から、結晶性および

非晶性有極性高分子材料の二次転移域における $\Delta\epsilon$ および f_m の温度依存性を求め、前者では二次転移点と誘電転移点とが一致し、後者では誘電転移が認められないことをあきらかにした。

(15) $\Delta\epsilon$ の時間依存性から、結晶性高分子の誘電転移点はいわゆる二次転移点の測定の“時間尺度”依存性と全く逆の傾向にあることをあきらかにし、これと誘電転移現象の分子論的解釈とに基づいて、高分子材料の二次転移点に関する従来の説を批判し、緩和現象として説明できる見掛けのものと、分子配位等の変化をとまなう本質的なものとに分類できることをあきらかにした。

これらの結果から、高分子材料の転移現象に関する知見も超低周波領域を含む誘電特性の測定から得られることがあきらかになった。(以上 第3.5章)

本編の研究により、超低周波領域を含む広帯域誘電特性は固体高分子絶縁材料の物性研究、ひいてはその開発・利用に極めて有用であることを実証することができた。

結 言

以上三編にわたる研究によって，超低周波誘電特性測定技術が確立され，超低周波誘電現象があきらかになるとともに，これが固体高分子絶縁材料の物性研究に極めて有用であることを実証することができた。最近ようやく超低周波誘電特性研究の重要性が一般に認識されるようになり，測定器の実用化と相まって同種の研究が行われはじめている。本論文はこの方面の研究の進展，ひいては電気絶縁材料の発展に大きな寄与をなすものと信じる。

謝

辞

この研究は工業技術院電気試験所材料部において昭和27年から昭和35年までの期間にわたって実施したものである。

この間終始あたたかい御薫陶と御鞭達とを賜わった京都大学名誉教授阿部清先生および京都大学教授清野武先生に厚く御礼申し上げる。

うちにおいては、入所以来久野清前材料部長、黒田正材料部長、高橋茂回路技術課長および宗像元介絶縁材料課長より終始御指導、御鞭達を賜わった。また本研究実施に当っては材料部斉藤省吾技官、山中英夫技官、樫村寿雄技官、電子部近藤薫技官、前電気試験所技官石川栄一君および丹野博実君の御協力、御支援を受けた。さらに本研究中試料の作成その他で電気試験所職員以外の方々にも御協力を頂いた。擱筆するに当ってこれらの方々に対し深く謝意を表する次第である。

参 考 文 献

- 1) 中島達二 : 電試彙, 19, 188 (昭 30)
- 2) 高橋茂, 宮川清次 : 電試彙, 15, 430 (昭 26)
- 3) 中島達二, 高橋茂 : 電試彙, 18, 257 (昭 29)
- 4) 中島達二 : 日本特許 第219378号 (昭 30)
- 5) K.Kandiah & D.E.Brown : P.I.E.E. pt II, 99, 314 (1952)
- 6) 中島達二, 近藤薫 : 電試彙, 20, 641 (昭 31)
- 7) 中島達二, 近藤薫 : 昭 34, 電気学会東京支部大会
- 8) R.H.Cole & P.M.Gross, Jr. : R.S.I., 20, 252 (1949)
- 9) 高橋茂, 松崎磯一 : 電試彙, 19, 99 (昭 30)
- 10) 高橋茂, 松崎磯一 : 電学誌, 71, 524 (昭 26)
- 11) 中島達二 : 電試彙 24, 801 (昭 35)
- 12) 中島達二, 須藤隆 : 電試彙, 16, 417 (昭 27)
- 13) T.Nakajima & S.Saito : J.Polymer Sci., 31, 423 (1958)
- 14) 例えば H.Fröhlich : Theory of Dielectrics, Oxford, 1958
- 15) P.Debye : Polar Molecules, The Chemical Catalog Co., Inc., New York, 1929
- 16) K.S.Cole & R.H.Cole : J.Chem. Phys., 9, 341 (1941)
- 17) K.S.Cole : J. Chem. Phys., 10. 98 (1942)
- 18) D.W.Davidson & R.H.Cole : J. Chem. Phys., 18, 1417 (1950)
- 19) 高橋茂 : 電試彙, 15, 222 (昭 26)
- 20) J.B.Whitehead & A.Banões, Jr. : Trans. A.I.E.E., 51, 392 (1932)

- 21) B.V.Hamon : P.I.E.E., 99, pt.IV 151 (1952)
- 22) 中島達二 : 電試彙 24, 755 (昭 35)
- 23) 中島達二 : 昭 34, 電気学会東京支部大, 予稿 No. 124
- 24) 中島達二 : 昭 32, 電気四学会連大, 予稿 No. 243
- 25) 中島達二 : 昭 34, 電気四学会連大, 予稿 No. 280
- 26) C.A.Kraus : Science 90, 281 (1939)
- 27) 鶴見一郎 : 応用物理 , 22, 114 (1953)
- 28) A.F.Joffé : The Physics of Crystals, McGraw-Hill Book Co., 1928
- 29) A.von Hippel, E.P.Gross, J.G.Jelatis & M.Geller: Phys. Rev., 91, 568 (1953)
- 30) J.B.Whitehead & R.H.Marvin : Trans. A, I.E.E., 49, 647 (1930)
- 31) A.Gemant : Phys. Rev., 58, 904 (1940)
- 32) C.Böhm-Wendt u. E. von Scheidler : Phys. Z., 10, 379 (1909)
- 33) G.Jäffe : Ann. Physik, 32, 148 (1910)
- 34) 例えば小平吉男 : 物理数学第2巻, 岩波書店 昭 18, P. 289
- 35) International Critical Table V, McGraw-Hill Book Co., 1929
- 36) 中島達二, 斉藤省吾 : 電試彙 (投稿中)
- 37) 中島達二 : 高分子, 9, 993 (昭 35)
- 38) 中島達二, 斉藤省吾 : 昭 34, 電気四学会連大. 予稿 No. 279
- 39) 高橋茂 : 電学誌, 72, 392 (昭 27)
- 40) 中島達二, 斉藤省吾 : 電試彙, 20, 647 (昭 31)
- 41) 家田正之, 篠原卯吉 : 電学誌, 79, 843 (昭 34)

- 42) J.Volger, J.M.Stevens & C. von Amerongen :
Philips Res. Rep., 8, 452 (1953)
- 43) 宗像元介 : 電試彙 17, 406 (昭 28)
- 44) R.J.Munick : J.Applied Phys., 27, 1114 (1956)
- 45) W.Reddish : Trans. Faraday Soc., 46, 459 (1950)
- 46) I.Hartshorn, J.V.L.Parry & E.Rushton : P.I.E.E.,
pt. IIA, 100, 23 (1953)
- 47) M.Gevers & F.K.Dupre : Trans. Faraday Soc., 42A,
47 (1946)
- 48) L.Onsager : J.A.C.S., 58, 1486 (1936)
- 49) J.G.Kirkwood : J. Chem. Phys., 7, 911 (1939)
- 50) W.Kauzmann : Rev. Modern Phys., 14, 12 (1942)
- 51) 中島達二, 後藤憲三 : 高分子化学 13, 158 (1956)
- 52) 後藤憲三, 中島達二 : 高分子化学 13, 185 (1956)
- 53) 中島達二, 石川栄一 : 電試彙 20, 9 (昭 31)
- 54) 中島達二, 齊藤省吾 : 昭 31, 電気三学会連大, 予稿 No. 149
- 55) 例えば水島三一郎編: 高分子物質, 共立出版株式会社, 昭28, P. 264
- 56) R.W.Sillars : J.I.E.E., 80, 378 (1937)
- 57) R.H.Kienle & F.E.Petke : J.A.C.S., 61, 2268
(1939)
- 58) R.H.Kienle & F.E.Petke: J.A.C.S., 62, 1053
(1940)
- 59) 嶋田吉英, 佐久山滋, 犬伏佳郎, 仁木正夫: 日本化学会第8年会
No. 2069 (1955)
- 60) 例えば A. von Hippel : Dielectric Materials and
Applications, Technology Press of M.I.T. & John
Willy & Sons, Inc., New York 1954, p.336
- 61) B.Parkyn : Brit. Plast., 24, 47 (1951)

- 62) F.Würstlin : Kolloid Z., 120, 84 (1951)
- 63) 中島達二, 齊藤省吾 : 電試彙 21, 161 32)
- 64) 齊藤省吾, 中島達二 : 電試彙 23, 180)
- 65) R. de P. Daubeny, C.W. Bunn & C.J. Roy. Soc., A226, 531 (1954)
- 66) C.P. Smyth : Trans. Faraday Soc., 16)
- 67) C.W. Smith & M. Dole : J. Polymer Sci
- 68) H.J. Kolb & E.F. Izard : J. App. Phys., 2
- 69) 西岡篤夫 : 応用物理 25, 387 (1956)
- 70) K. Schmieder u. K. Wolf : Kolloid Z., 134 149
- 71) 阿部清, 豊田実, 白石祐四郎 : 昭29, 電気三学会連大, 予稿No.
- 72) J.D. Ferry & E.R. Fitzgerald : J. Colloid Sci., 9 224 (1953)
- 73) J.D. Ferry, M.L. Williams & E.R. Fitzgerald : J. Phys. Chem., 59, 403 (1955)
- 74) 豊田実 : 材料試験 6, 129 (昭 32)
- 75) K.W. Wagner: Arch. Elektrotech., 2, 371 (1914)
- 76) R.M. Fuoss: J.A.C.S., 63, 2410 (1941)
- 77) S. Saito & T. Nakajima : J. Appl. Polymer Sci., 2, 93 (1959)
- 78) 日本化学会編 : 実験化学講座 8, 丸善株式会社, 昭32, P. 106
- 79) R.F. Boyer : J. Appl. Phys., 25, 825 (1954)
- 80) J.D. Hoffman : J.A.C.S., 74, 1696 (1952)
- 81) 齊藤省吾, 丹野博実, 中島達二, 樫村寿雄 : 電試彙, 22, 654 (昭 33)

- 82) R.K.Kirby : J.Research N.B.S., 56, 91 (1956)
- 83) G.J.Furukawa, R.E.McCosky & G.J.King :
J. Research N.B.S., 49, 273 (1952)
- 84) 中島達二, 齊藤省吾 : 応用物理 27, 294 (1958)
- 85) S.Saito & T.Nakajima : J. Polymer Sci., 37, 229
(1959)
- 86) 中島達二, 齊藤省吾, 石川栄一 : 電試彙 21, 802 (昭32)
- 87) K.Deutsch, E.A.W. Hoff & W.Reddish : J. Polymer
Sci., 13, 565 (1954)
- 88) T.Alfrey, G.Goldfinger & H.Mark : J. Appl. Phys.,
14, 700 (1943)
- 89) W.Kauzmann : Chem. Rev., 43, 219 (1948)